Aldolreaktionen mit Hilfe von
Vinylaminoboranen als Modellkomponenten

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
FRANCISCUS JOSEPHUS LEVELT
aus Amsterdam

1977

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546603_0030

Aldolreaktionen mit Hilfe von Vinylaminoboranen als Modellkomponenten

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

FRANCISCUS JOSEPHUS LEVELT

aus Amsterdam

1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1977

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung
und unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Roland Köster
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr
durchgeführt.

Dem Direktor des Instituts,
Herrn Professor Dr. Günther Wilke
möchte ich für die großzügige Förderung
meiner Arbeit herzlich danken.

Herrn Professor Dr. Roland Köster danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für wertvolle Anregungen und seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Fenzl für die freundliche Unterstützung und fördernden Diskussionen.

Den Arbeitsleitern der chemisch-physikalischen Abteilungen Herrn Dr. D. Henneberg, Herrn Prof. Dr. E. G. Hoffmann, Herrn Dr. G. Schomburg, Herrn Dr. K. Seevogel und deren Mitarbeitern danke ich herzlich für die wertvolle und freundliche Hilfe.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
A.	Allgemeiner Teil	
1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Azomethine	8
2.1	Azomethin-Isomerien	8
2.1.1	Imin-Enamin-Tautomerie	8
2.1.2	(Z/E)-Isomerie	9
2.1.3	(Z/E)-Isomerie von N-(1-Methylpropyliden)-2-propanamin (5b)	11
2.2	Analytische Umsetzungen von Azomethinen mit bororganischen Reagentien	12
2.2.1	Erhitzen von Azomethinen mit Diethylboryl-pivalat (DEBP)	13
2.2.2	Erhitzen von Azomethin 5b mit reinem BEt_3	16
2.2.3	Erhitzen von Azomethinen mit akt. BEt_3	17
2.2.4	Hydridzahl von Azomethinen	18
3	Reaktion des akt. Triethylborans mit Azomethinen im präparativen Maßstab	22
3.1	Einleitung und Literaturübersicht	22
3.2	Reaktion von Ethylidenethanamin (4a) mit akt. BEt_3 und mit 4-Diethylboryloxy-2-isopropyl-6-methylpyrimidin	24
3.3	Reaktion des akt. BEt_3 mit Ketiminen	25
3.3.1	N-(1-Methylpropyliden)-2-propanamin (5b) mit akt. BEt_3	28
3.4	Physikalisch-chemische Charakterisierung der Vinylaminoborane 6a, 6b und 6c	31
3.4.1	Charakterisierung der Vinylaminoborane 6a, 6b und 6c mit Hilfe ihrer ^{1}H-NMR-Spektren	32

		Seite
3.4.2	^{13}C-NMR-Spektren der Vinylaminoborane 6a und 6b	39
3.5	Versuche zur Trennung der Isomeren (Z)- und (E)-$6b_2$	41
4	ß-Diethylboryloxy-imine durch Addition von Vinylaminoboranen an Carbonylverbindungen	43
4.1	Allgemeines über die C-C-Verknüpfung mit Hilfe von metallierten Enaminen und Vinylaminoboranen	43
4.2	Versuche zur Addition von Vinylaminoboranen an Carbonylverbindungen im präparativen Maßstab	44
4.3	Darstellung von 2-Diethylboryloxy-iminen 7 bzw. 8 durch Addition der Vinylaminoborane 6a - c an Benzaldehyd und Aceton	47
4.3.1	Addition von Vinylaminoboranen 6a, $6b_2$ und 6c an Benzaldehyd	48
4.3.2	Nachweis der Additionsprodukte $7b_1$ und $8b_1$ aus $6b_1$ und Benzaldehyd bzw. Aceton	50
4.3.3	Stereochemie der Addition von Vinylaminoboranen an Benzaldehyd	51
4.3.4	Strukturbeweis der 7 und 8 mit Hilfe von chemischen und phasikalisch-chemischen Analysenmethoden	57
4.3.4.1	^{11}B-NMR-Spektren der 7 und 8	58
4.3.4.2	C=N-Valenzschwingungen im IR-Spektrum	58
4.3.3.3	Ergebnisse der massenspektrometrischen Analysen	59
4.3.4.4	Charakterisierung der 7 und 8 mit Hilfe ihrer ^{1}H-NMR-Spektren	60
4.3.4.4.1	^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 7a	61

		Seite
4.3.4.4.2	^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung $\underline{\underline{7b}}_2$	65
4.3.4.4.3	^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung $\underline{\underline{7c}}$	67
4.3.5	Austauschreaktion (24) zwischen 2-Diethylboryloxyiminen $\underline{\underline{7}}$ bzw. $\underline{\underline{8}}$ und Carbonylverbindungen	68
4.3.5.1	Austauschreaktion zwischen (erythro/threo)-$\underline{\underline{7b}}_2$ und Benzaldehyd	69
4.3.5.2	Nachweis der Verbindungen $\underline{\underline{4d}}$, $\underline{\underline{9b}}_2$ und $\underline{\underline{13}}$ mit Hilfe der GC/MS-Kombinationsanalyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie	73
4.4	Saure Hydrolyse von $\underline{\underline{7b}}_2$	79
5.	Die reduktive Cyclisierung der ß-Diethylboroxyimine $\underline{\underline{7}}$ + $\underline{\underline{8}}$ zu $\underline{\underline{10}}$ + $\underline{\underline{11}}$	80
5.1	Einleitung	80
5.1.1	Bestimmung der Hydridzahl (HZ) von $\underline{\underline{7a}}$, erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$, $\underline{\underline{7c}}$ und $\underline{\underline{8b}}_2$ im analytischen Maßstab	82
5.2	Reduktive Cyclisierung von ß-Diethylboryloxyiminen 7 und 8 zu 10 und 11 im präparativen Maßstab	85
5.2.1	Übersicht der dargestellten 1,3,2-Oxazaborinane	85
5.2.2	Einzelbeschreibung der reduktiven Cyclsierung der $\underline{\underline{7}}$	89
5.2.2.1	$\underline{\underline{7a}}$ und Ethyldiboran (6)	89
5.2.2.2	$\underline{\underline{7b}}$ und Ethyldiboran (6)	90
5.2.2.3	$\underline{\underline{7c}}$ und Ethyldiboran (6)	91
5.2.3	$\underline{\underline{11b}}$ über $\underline{\underline{8b}}$ aus $\underline{\underline{6b}}$, Aceton und Ethyldiboran (6)	91

		Seite
5.3	Strukturbeweis der $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$ mit Hilfe von chemischen und physikalisch-chemischen Analysemethoden	92
5.3,1	GC-Trennung der Gemische $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$	93
5.3.2	Massenspektren der $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$	94
5.3.3	IR-Spektren der $\underline{\underline{10a}}$ und $\underline{\underline{10b}}_2$	95
5.3.4	NMR-Spektren der $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$	95
5.3.4.1	^{11}B-NMR-Spektren	95
5.3.4.2	^{1}H-NMR-Spektren	96
5.3.4.2.1	Die Spektren der 1,3,2-Oxazaborinane $\underline{\underline{10b}}_2$	97
5.3.4.2.2	Interpretation der Spektren und Zuordnung der Diastereomeren $\underline{\underline{10b}}_2$	100
5.3.4.3	^{13}C-NMR-Spektren der Isomeren $\underline{\underline{10b}}_2$ aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$	103
6.	Zusammenfassung	104

		Seite
B.	Experimenteller Teil	
7	Allgemeine Hinweise zur Arbeitstechnik und Analytik	108
7.1	Verwendete Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	108
7.2	Chemische Analysen	110
7.2.1	Borbestimmung	110
7.2.2	BC-Bestimmung mit Trimethylamin-N-Oxyd	110
7.2.3	Bestimmung der Hydridzahl (HZ) mit Hilfe von Alkyldiboran (6)	111
7.3	Instrumentalanalytik	112
7.3.1	Gaschromatographie (GC)	112
7.3.2	Massenspektrometrie (MS)	113
7.3.3	Infrarot-Spektroskopie (IR)	114
7.3.4	NMR-Spektroskopie	114
8	Beschreibung der präparativen Experimente	115
8.1	Darstellung DEBP	115
8.2	Darstellung Azomethine	115
8.3	Reaktionen von Azomethinen mit akt. BEt_3	123
8.3.1	N-Diethylboryllierungsversuch von N-Ethylidenethanamin	123
8.3.2	Darstellung von Vinylaminoboranen	125
8.3.2.1	Diethyl-[N-(1-methylvinyl)-2-propanamino]-boran (6a)	125
8.3.2.2	Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($6b_2$)	128
8.3.2.3	Diethyl-(N-1-cyclohexylidencyclohexylamino)-boran (6c)	132

		Seite
8.3.2.4	Anreicherung von (Z)-Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6b}}_2$)	133
8.4	Additionen Vinylaminoborane an Carbonylverbindungen	135
8.4.1	Addition an Ethylformiat	135
8.4.2	Addition an Pivalaldehyd	136
8.4.3	Addition an Propiophenon	137
8.4.4	Addition an Benzaldehyd	137
8.4.4.1	Addition von Diethyl-N-(1-methylvinyl)-2-propanamino-boran ($\underline{\underline{6a}}$) an Benz-aldehyd	138
8.4.4.2	Addition von Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6b}}_2$) an Benzaldehyd	141
8.4.4.3	Addition von Diethyl (n-1-cyclohexyliden-cyclohexanamino)-boran ($\underline{\underline{6c}}$) an Benzaldehyd	146
8.4.5	Addition an Aceton	147
8.4.6	Übersicht der analytisch-chemischen Daten der Verbindungen $\underline{\underline{7a}}$ -$\underline{\underline{c}}$ und $\underline{\underline{8b}}_2$	152
8.5	Transaminierung von N-(3-Diethylboryloxy)-3-phenyl-1,2-dimethyl)-propyliden-2-propanamin ($\underline{\underline{7b}}_2$) mit Benzaldehyd	153
8.6	Saure Hydrolyse von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$	158
8.7	Reduktive Cyclisierung von ß-Diethylboryloxyiminen mit Ethyldiboran (6)	160
8.7.1	Zu 2-Ethyl-4-methyl-6phenyl-3-(-2-propyl)-oxazaborinan ($\underline{\underline{10a}}$)	160
8.7.2	Zu 4,5-Dimethyl-2-ethyl-6-phenyl-3-(2-propyl)-oxazaborinan ($\underline{\underline{10b}}_2$)	162

		Seite
8.7.3	Zu 4-Cyclohexyl-3-ethyl-1-phenyl-2-oxa-4-aza-3-bora-dekalin (10c)	165
8.7.4	Zu 2-Ethyl-3-(-2-propyl)-4,6,6-trimethyl-oxazaborinan (11a)	167
8.7.5	Zu 2-Ethyl-3-(-2-propyl)-4,5,6,6-tetramethyl-oxazaborinan ($11b_2$)	168
8.7.6	Übersicht der Elementaranalysen der Verbindungen 10 und 11	170
9.	Literaturverzeichnis	171

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

akt. BEt_3	=	Gemisch aus 99 mol% Triethylboran und 1 mol% Diethylborylpivalat
Bad	=	Badtemperatur
bez.	=	bezogen
DEPB	=	Diethylborylpivalat
Et	=	Ethyl
Gl.	=	Gleichung
Hwb	=	Halbwertbreite
HZ	=	Hydridzahl
Int.	=	Intensität
iPr	=	iso-Propyl
IT	=	Innentemperatur
i. Vak.	=	im Vakuum
M^+	=	Molekül-Peak
Me	=	Methyl
Mol.-Gew.	=	Molekulargewicht
Pv	=	Pivalinsäure
Reakt.	=	Reaktion
rel.	=	relativ
Temp.	=	Temperatur
Verb.	=	Verbindung
Verh.	=	Verhältnis

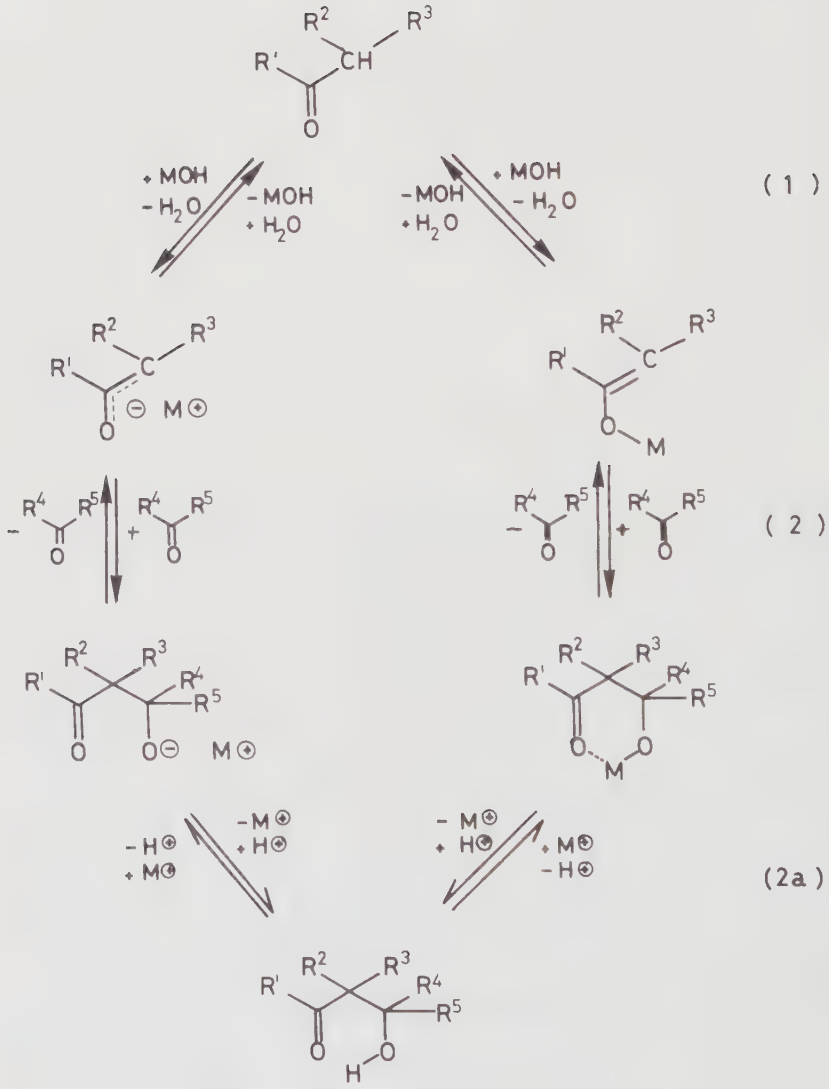
Korrekturen

Seite	Zeile bzw. Figur	falsch	richtig
5	Gl. 5d	—— 2 EtH + PvOB$_{Et_2}$ (5d)	⟶ 2 EtH + (PvOB)$_2$=O$_{Et}$
7	Gl. 9		
9	1	N-Cyclopentylidene)	N-(Cyclopentyliden)
9	5	Aminform	Iminform
24	2	2) $(C_4H_9)_2SnCl$	2) $(C_4H_9)_3SnCl$
28	2	-2-propynamin	-2-propanamin
28	16	Tabelle 5: Reaktion 5b	Tabelle 5: Reaktion von 5b
28	20	mmol	(mmol)
28	23	(1600	(1600)
29	3	Tabelle 6: Reaktion 5b	Tabelle 6: Reaktion von 5b
29	7	mmol	(mmol)
41	8	Fraktionierte	Fraktionierende
61	3	τ = 4.35	τ = 5.35
62	Fig.		
67	8	50	30
77	2	ⓐ 3.0 2.5	ⓐ 2.8 2.5
85	11	Ethyldiboran (6)	Ethyldiboran(6)
89	Gl. 58		

A. Allgemeiner Teil

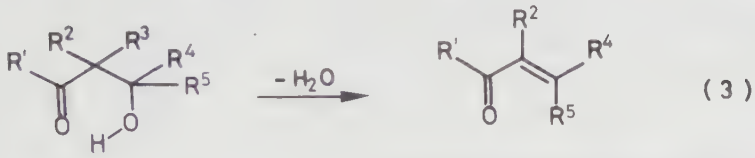
1. Einleitung und Aufgabenstellung

Aldolreaktionen sind wichtige Synthesen zur Darstellung von β-Hydroxycarbonylverbindungen und ungesättigten Carbonylverbindungen. Es handelt sich um die Umsetzung von Aldehyden bzw. Ketonen mit einem α-ständigen Wasserstoffatom mit sich selbst oder mit anderen Carbonylverbindungen. Ohne Katalysator verläuft die Reaktion - abgesehen von einigen Aldehyden - sehr langsam oder überhaupt nicht. Säuren oder Basen katalysieren Aldolreaktionen. Bei der basisch katalysierten Reaktion, wie z. B. mit Hilfe eines Metallhydroxids, wird im ersten Schritt das α-ständige Proton entfernt bzw. durch das Metallatom substituiert (Gl. 1). Es bildet sich entweder ein Metall-enolat oder eine undissoziierte Vinyloxymetallverbindung. Beide Verbindungstypen sind geeignet, sich in einem zweiten Schritt an die Carbonylgruppe eines weiteren Moleküls zu addieren (Gl. 2). Im dritten Schritt der Aldolreaktion folgt die Protonisierung des Anions bzw. die Substitution des Metalls durch Wasserstoff unter Bildung eines Hydroxylketons [sog. Aldoladdukt (Gl. 2a)].



Aldoladdukt

Falls R^3 = H ist, tritt oftmals sehr leicht Dehydratisierung zum Aldolkondensationsprodukt ein (Gl. 3).

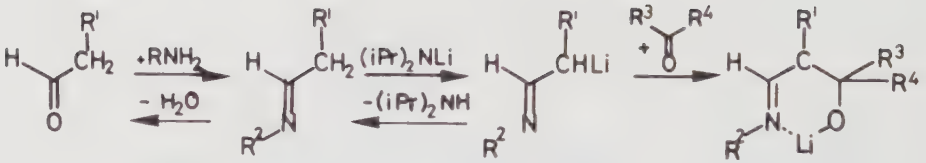


(3)

Aldolkondensationsprodukt

Bei der säurekatalysierten Aldolreaktion entsteht mit R^3 = H meist das Aldolkondensationsprodukt. Bei Mischkondensationen zweier verschiedener Carbonylverbindungen muß man folgendes beachten: Erstens sind die katalysierten Reaktionen meist rasch und reversibel, so daß eine Steuerung in der Richtung eines bestimmten Produkts schwierig ist. Zweitens ist die Carbonylaktivität eines Aldehyds immer stärker als die von Ketonen. Bei Mischkondensationen zwischen einem Aldehyd und einem Keton erfolgt die C-C-Verknüpfung immer zwischen der Carbonylgruppe des Aldehyds und dem α-C-Atom des Ketons. Wenn keine α-H-Atome am Keton vorhanden sind, reagiert der Aldehyd ausschließlich mit sich selbst.

Die Aldolreaktion zwischen einem enolysierbaren Aldehyd und einem enolysierbaren Keton konnten Wittig und Mitarbeiter[1,2] so steuern, daß die Carbonylgruppe des Ketons mit dem α-C-Atom des Aldehyd reagierte. Die Carbonylaktivität des Aldehyds wird hierfür stark herabgesetzt durch Umwandlung dieser Gruppe in eine Azomethingruppe (Gl. 4). Durch Metallierung des entstandenen Azomethins mit Lithiumdiisopropylamid wird das α-C-Atom aktiviert (Gl. 4):

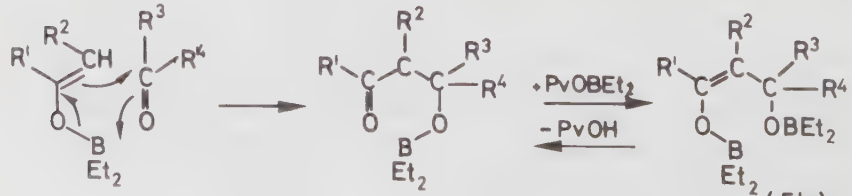


(4)

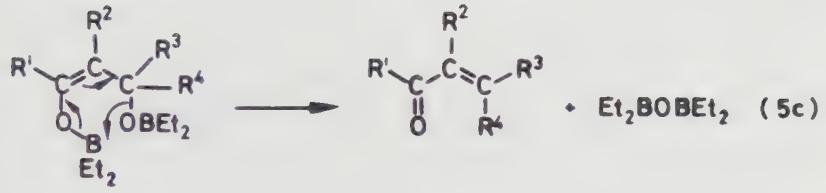
Mit verschiedenen Ketonen, wie z. B. mit Aceton können anschließend das Aldoladdukt und nach saurer Hydrolyse der α,β-ungesättigte Aldehyd gewonnen werden. Die Reaktionen verlaufen bei 0 °C innerhalb einer Minute. Die verschiedenen Zwischenstufen wurden jedoch nicht isoliert.

Vor Beginn meiner Arbeit ist in unserem Institut[3] eine Methode zur irreversiblen Aldolkondensation entwickelt worden. Als Kondensationsmittel wird Diethylborylpivalat (DEBP oder $PvOBEt_2$) verwendet, das während der Reaktion verbraucht wird. Pro Mol Carbonylverbindung entsteht ein Mol Ethan (Gl. 5).

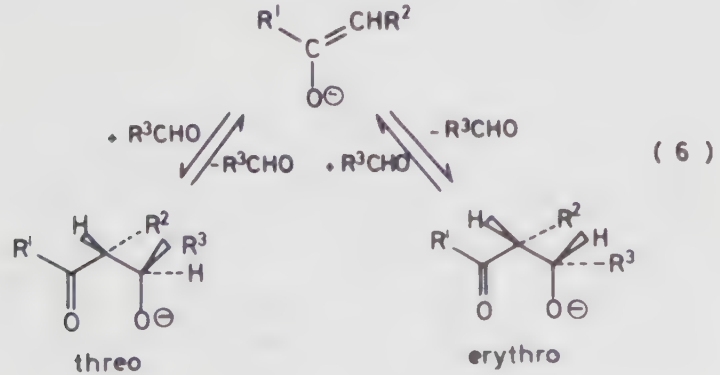
(5a)



(5b)

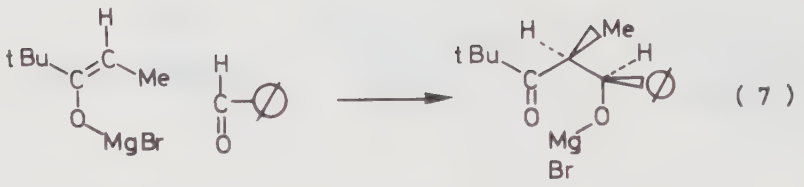


In den letzten 15 Jahren wurde der sterische Verlauf der Aldolreaktion verschiedentlich untersucht, wobei sich herausstellte, daß dieser Verlauf stark abhängig ist von den experimentellen Bedingungen[4,5]. Wegen des Gleichgewichts (Gl. 6) ist eine genaue Bestimmung des stereochemischen Verlaufs dieser Reaktion unter kinetischer Kontrolle schwierig[6].



Es wird angenommen, daß aus dem (Z)-Enolat das erythro-Isomer und aus dem (E)-Enolat das threo-Isomer entsteht[5]. So wurde aus einer kinetisch kontrollierten Reaktion zwischen dem (Z)-Enolat 27 und Benzaldehyd[7] bei 20 °C stereospezifisch das erythro-Isomer 28

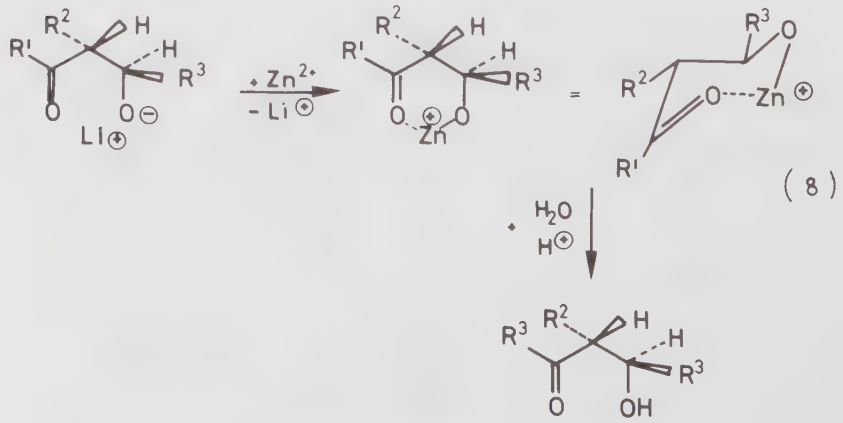
gebildet (Gl. 7):



(7)

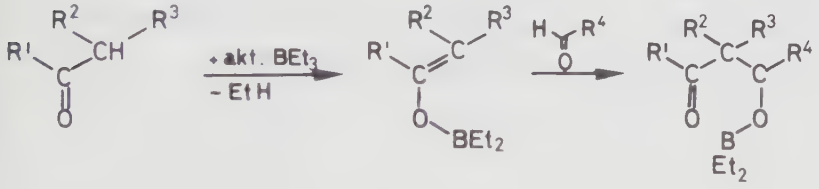
(Z)-27 erythro - 28

Sowohl reines (Z)-Enolat (Gl. 6: R^1 = Phenyl, R^2 = CH_3, R^3 = C_3H_7) als auch ein (2:3)-Gemisch aus (Z)- und (E)-Enolat wurden in Anwesenheit von Zn^{2+}-Ionen an n-Butanal addiert[8]. Nach der Hydrolyse konnte in beiden Fällen hauptsächlich (75 %) das threo-Isomer isoliert werden. Dieser Verlauf wird dadurch erklärt, daß aus dem sich schnell einstellenden Gleichgewicht (Gl. 6) heraus die Lithiumalkoxide weiterreagieren zu Zink-Chelaten (Gl. 8), wobei das threo-Isomer mit zwei äquatorialen Substituenten R bevorzugt gebildet wird.



(8)

Die in unserem Institut entwickelte Methode der Aldolreaktion mit Hilfe eines 50 : 1-Gemisches aus Triethylboran und Diethylborylpivalat[9] (akt. BEt_3) hat den Vorteil, daß hierbei die verschiedenen Zwischenstufen isoliert und auf ihre Stereochemie untersucht werden können. Aus akt. BEt_3 und enolysierbaren Ketonen (cyclisch, acyclisch) konnten die (Z/E)-Isomeren von Diethyl-(vinyloxy)-boranen dargestellt werden[9]. Sie ließen sich stereoselektiv an bestimmte Aldehyde unter Bildung von β-Diethylboryloxyketonen (Gl. 9) anlagern.



(9)

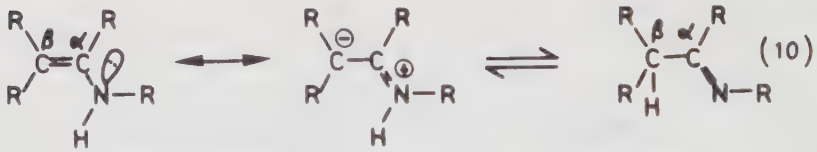
Ziel dieser Arbeit war es, Azomethine zu borylieren und die entstandenen Produkte auf ihre Eignung für aldolartige Synthesen zu prüfen. Vorteilhaft gegenüber den von Wittig und Mitarbeitern[1,2] durchgeführten Aldolreaktionen mit lithiierten Enaminen wäre, daß die Zwischenstufen zu fassen sein sollten. Damit wären bessere Erkenntnisse über die Stereochemie des Reaktionsablaufs zu gewinnen. Der unterschiedliche Einfluß des Stickstoffs im Vergleich zu Sauerstoff auf die Aldolreaktionen und die Stereochemie der Zwischenprodukte sollte auch untersucht werden.

2. Azomethine

2.1 Azomethin-Isomerien

2.1.1 Imin-Enamin-Tautomerie

Imin und Enamin sind miteinander durch ein Tautomeriegleichgewicht verbunden, wobei für das Enamin zwei Resonanzformen geschrieben werden können:



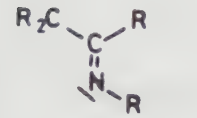
(10)

Die Enaminform ist damit polarer als die Iminform. Die Untersuchung der Faktoren, die das Tautomeriesystem beeinflussen[10], ergab folgendes:

1. Ein Substituent am β-C-Atom (Gl. 10), der negative Ladung aufnehmen kann, begünstigt die Enaminform.
2. Ein Substituent an N, der Elektronen zur Verfügung stellen kann, begünstigt die Enaminform.
3. Ein α-ständiger Substituent hat keinen starken Einfluß auf die Gleichgewichtslage.
4. Ein polares Lösungsmittel erhöht den Anteil der polaren Enaminform.
5. Temperaturerhöhung begünstigt ebenfalls die Enaminform.

H. Quast und H. Heublein[11] berichteten im Jahre 1975, daß die Enaminform von Ketiminen 5 nur in Ausnahmefällen beobachtet wurde, nämlich dort, wo eine sterische Hinderung die Enaminform begünstigt,

wie z. B. beim N-(Cyclopentylidene)-tert.-butylamin 5h.



5 R = Alkyl

Ketimin

5h

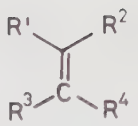
Im Einklang damit konnte ich in den von mir hergestellten Azomethinen auch keine Enaminform nachweisen. Im IR-Spektrum des von mir dargestellten N-Cyclohexyliden-cyclohexanamins (5c) ließ sich nur die Aminform erkennen. Im Gegensatz hierzu berichteten E. D. Bergman und Mitarbeiter[12] über eine sehr schwache Bande bei 3240 cm^{-1} im IR-Spektrum dieser Verbindung, die auf Vorhandensein der Enaminform deutet:

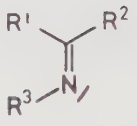
Iminform 5c Enaminform

Allerdings wird in diesem Bericht nicht erwähnt, ob das Spektrum in Lösung oder verdünnt und bei welcher Temperatur aufgenommen wurde.

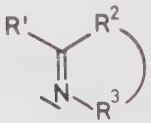
2.1.2 (Z/E)-Isomerie

Bei Azomethinen sind genau wie bei Olefinen geometrische Isomeren denkbar. Als vierter Substituent fungiert bei Azomethinen das freie Elektronenpaar am N-Atom:

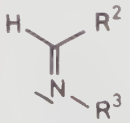




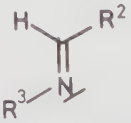
Statt der in der Literatur erwähnten Bezeichnungen syn-Form und anti-Form verwende ich die exakteren Benennungen, nämlich (Z)-Form und (E)-Form. Bei den Azomethinen ist das Auftreten von (Z/E)-Isomeren an einer Reihe von Verbindungen untersucht worden. Bei den Aldiminen (R^1 = H) konnte, mit Ausnahme von Ringverbindungen, wie 5g, nach Literaturangaben[13] die (Z)-Form (R^2 und R^3 cis-ständig) noch nicht nachgewiesen werden.



5g

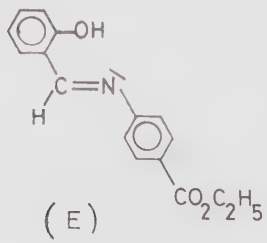


(syn-Form)
Z

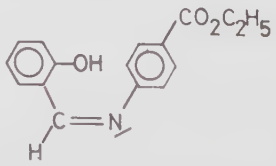


(anti-Form)
E

Bei den Ketiminen ($R^1 \neq$ H) ist das Auftreten der beiden Formen stark von R^1 und R^2 abhängig. Die (Z)-Form wird nur beobachtet, wenn die Substituenten R^1 und R^2 von gleicher oder ähnlicher Raumerfüllung sind[14]. Die (Z)- und (E)-Isomeren einiger hochmolekularer, kristalliner Azomethine, wie z. B. Ethyl-[(O-hydroxy-phenyl)-methylen-p-amino]-benzoat konnten voneinander getrennt werden[15].



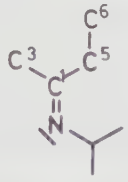
(E)



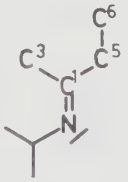
(Z)

2.1.3 (Z/E)-Isomerie von N-(1-Methylpropyliden)-2-Propanamin (5b)

Bei den von mir hergestellten Azomethinen 4a - c und 5a - d konnte nur 5b in den stereoisomeren (Z)- und (E)-Formen auftreten. Gaschromatographisch ließen sich diese beiden Isomeren im Verhältnis (Z) : (E) = 12 : 88 trennen.

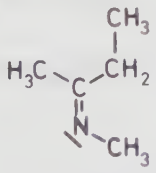


(Z) - 5b

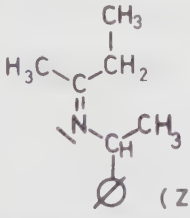


(E) - 5b

Im ^{1}H-NMR-Spektrum wurden für die Protonen der $C^{3}H_{3}$-Gruppe zwei Signale bei τ = 8.14 und τ = 8.28 ppm im Verhältnis von 1 : 4 gefunden. Dies weist bereits auf die Anwesenheit der (Z)-Form neben der (E)-Form hin. Nach Literaturangaben[14] enthalten die Ketimine 5e und 5f laut ihrer ^{1}H-NMR-Spektren 14 % bzw. 17 % (Z)-Isomer.



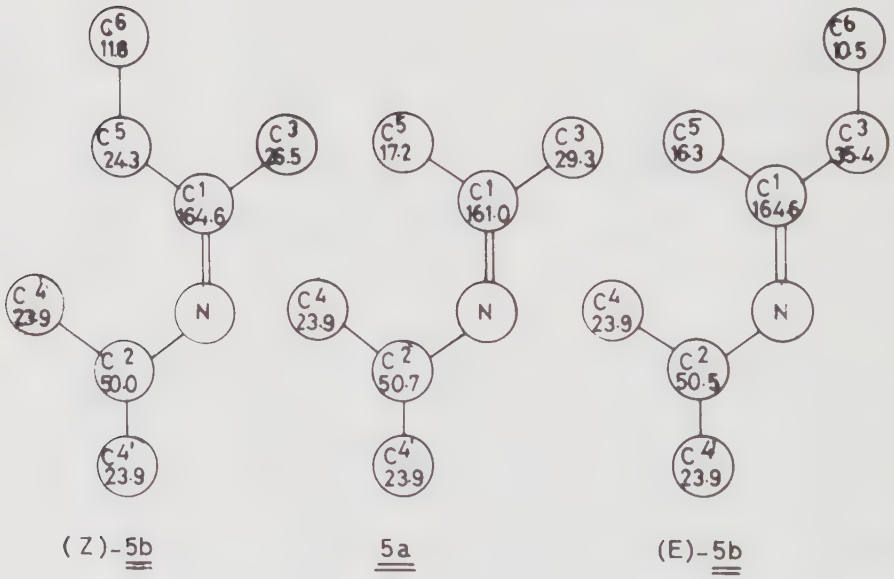
(Z) - 5e



(Z) - 5f

Die Strukturen der (Z)- und (E)-5b konnten mittels ^{13}C-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Hierzu wurde das ^{13}C-NMR-Spektrum von (Z/E)-5b mit dem von 5a verglichen. Dabei ergaben sich Verschiebungen für das Atom α-stehend von C^{6} von 6.1 bzw. 7.1 ppm. Diese Werte liegen in einem durch Literaturdaten bekannten Größenbereich[16].

Fig. 1 Vergleich der ^{13}C-NMR-Spektren von 5b mit 5a. Chemische Verschiebung "δ" (in Hz) der verschiedenen C-Atome angegeben. 5b (Z) : 5b (E) = 20 : 80

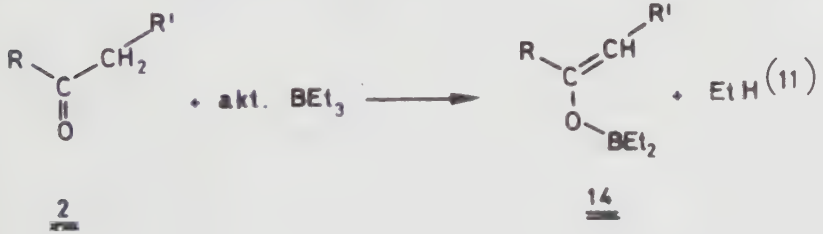


2.2 Analytische Umsetzungen von Azomethinen mit bororganischen Reagentien

Einige aus der Literatur bekannte bororganische Reagentien, wie Triethylboran[17] (BEt_3), Diethylborylpivalat[3] (DEBP) und aktiviertes Triethylboran[18,19] (akt. BEt_3), die mit H-aciden Verbindungen reagieren, habe ich im analytischen Maßstab mit verschiedenen Azomethinen umgesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion war anhand der entstandenen Ethanmenge zu verfolgen. Außerdem habe ich

mit Propyldiboran die Hydridzahlen (HZ)[20] der Azomethine bestimmt.

Reines Triethylboran reagiert mit Carbonsäuren leicht bei Raumtemperatur[17]. Mit Alkoholen und enolysierbaren Ketonen reagiert BEt_3 erst bei 100 - 150 °C. Demgegenüber reagiert akt. BEt_3 bereits bei Raumtemperatur mit Alkoholen[19] zu Alkoxy(diethyl)-boranen und bei 50 - 70 °C mit enolysierbaren Ketonen[18] unter Bildung von Enolatprodukt (Gl. 11):



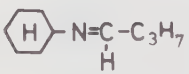
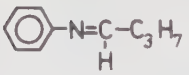
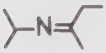
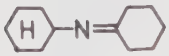
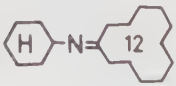
2 14

2.2.1 Erhitzen von Azomethinen mit DEBP (Pivalatzahl PZ)

2 bis 5 mmol des Azomethins werden eingewogen und mit 5fachem Überschuß DEBP auf ca. 100 °C bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt. Nach Abkühlen des Gefäßes auf Raumtemperatur wird die gebildete Gasmenge mit Hilfe einer Gasbürette gemessen und massenspektrometrisch analysiert.

Je mol Azomethin entsteht etwa 1 mol Ethan (Tabelle 1). Die Gasentwicklung fängt langsam bei ca. 70 °C an, wird oberhalb 100 °C Badtemperatur meist etwas schneller und dauert einige Stunden an. Das Gemisch färbt sich dabei gelb. Es bildet sich ausschließlich Ethan (MS).

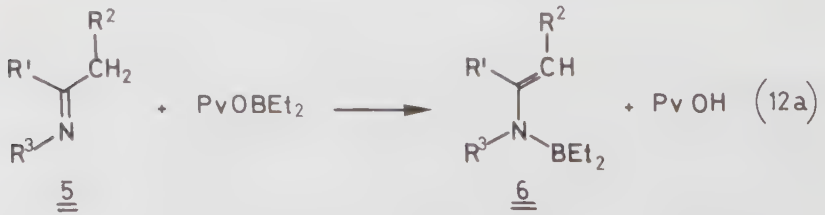
Tabelle 1 Pivalatzahl PZ* von Azomethinen

Verbindung	Struktur	Badtemp. (°C) Beginn Gasentwickl.	T_{max} (°C)	Farbe der Mischung	Zeit (min.)	PZ
4b		-	90	schwach gelb	60	-
		95	95	farblos	90	0.27 mol Et / mol 4b
4c		60	130	gelb	60	1.09
5a		75	110	gelb	300	1.04
		75	110	gelb	240	1.01
5b		70	110	schwach gelb	240	0.93
		70	115	schwach gelb	240	0.90
5c		90	114	gelb	330	0.87
		90	122	gelb	120	0.89
5d		70	110	schwach gelb	210	0.92
		70	110	schwach gelb	240	0.93

*) PZ = mol Gas bei 120 °C pro mol Verbindung in DEBP nach 2 h

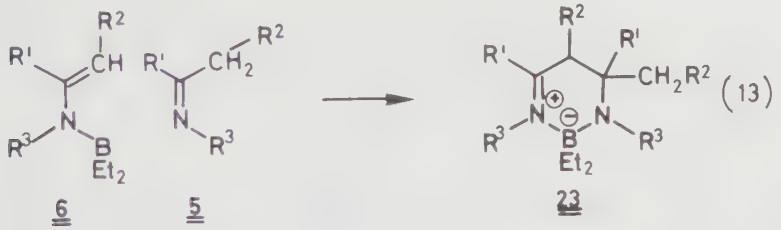
mol DEBP : mol Verb. 5 : 1

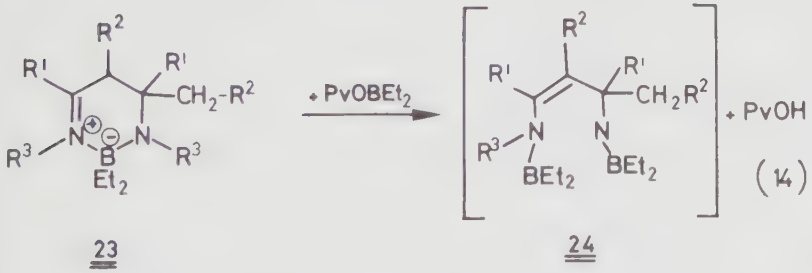
Hierbei sind folgende Reaktionen möglich (Gl. 12):

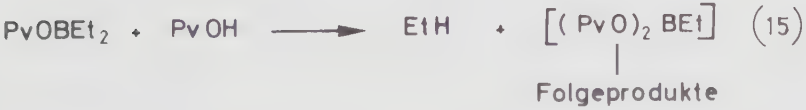


5 6

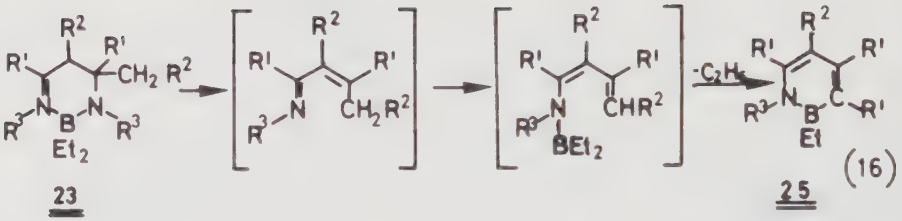
Sowohl bei der Enolatbildung[3] (Gl. 12) als auch bei einer anschließenden Addition (Gl. 13, 14 und 15) entsteht pro mol Azomethin 1 mol Ethan.







Eine Cyclisierung von 23 zu 25 (Gl. 16) wie die bei Ketonen beobachtete, bei der insgesamt pro mol Keton zwei mol Ethan entstanden[3], ist hier somit praktisch auszuschließen:

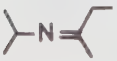


23 25 (16)

2.2.2 Erhitzen von Azomethin 5b mit reinem Triethylboran im analytischen Maßstab

3 mmol 5b werden in zehnfachem Überschuß an BEt_3 bei 100 - 105 °C Bad-Temp. erhitzt. Die gebildete Ethanmenge wird mit Hilfe einer Gasbürette gemessen. Die äußerst langsame Reaktion ist nach 4 Tagen erst zu 13 % abgelaufen (Tabelle 2).

Tabelle 2 Erhitzen von Azomethin 5b mit reinem BEt_3
Verhältnis 5b : BEt_3 = 1 : 10

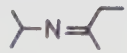
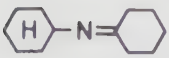
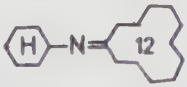
Struktur	Bad-Temp. °C	Farbe mischung	Zeit (Tage)	mol Gas / mol Verb.	MS
	100 - 105	farblos	2	0.074	-
	100 - 105	farblos	4	0.130	C_2H_6

2.2.3. Erhitzen von Azomethin mit akt. BEt_3 (Ethanzahl EZ) im analytischen Maßstab

Mit Triethylboran, das durch Zusatz von 1 bis 2 mol-% DEBP aktiviert ist (akt. BEt_3), reagieren Azomethine deutlich schneller als mit reinem BEt_3. Die Reaktionszeit variiert von einigen Stunden bis zu einigen Tagen (Tabelle 3).

Tabelle 3 Ethanzahl (EZ) von Azomethinen*

Verhältnis 5 : akt. BEt_3 = 1 : 5

Verbindung	Struktur	Badtemp. °C Beginn Gasentwickl.	T max °C	Farbe der Mischung	Zeit h	EZ
5a		90	104	schwach gelb	20	0.39
5a		80	110	schwach gelb	71	0.86
5a		80	110	schwach gelb	72	0.86
5b		85	105	gelb	20	0.84
		85	115	gelb	29	0.89
5c		90	102	gelb	3	0.87
		90	120	gelb	2.5	0.92
5d		95	100	schwach gelb	14	0.98
		85	110	schwach gelb	24	0.84

* EZ = mol Gas bei 95 °C pro mol Verbindung in akt. BEt_3 nach 2 h

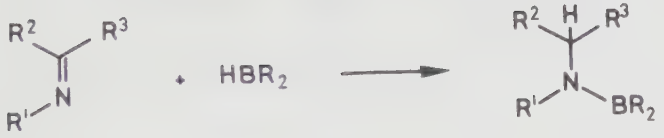
Nur das offensichtlich hochreaktive 5c reagiert etwa gleich schnell mit DEBP wie mit akt. BEt_3. In Kapitel 3 werden diese Reaktionen behandelt. Die Azomethine werden mit fünffachem Überschuß an akt. BEt_3 erhitzt, wobei die Ethanentwicklung etwas unterhalb 100 °C anfängt. Die Gasentwicklung ist am Anfang ziemlich schnell und wird immer langsamer. Das Ende der Gasentwicklung ist nicht gut zu sehen. Wiederum bildet sich ausschließlich Ethan, und zwar je mol Azomethin etwa 1 mol (Tabelle 2). Dies deutet auf die Bildung von Enaminoboranen hin, was ich später durch Versuche im präparativen Maßstab bestätigen konnte (vgl. Kapitel 3).

2.2.4. Hydridzahl (HZ) von Azomethinen

Als Reinheitstest und zur Kennzeichnung des Verhaltens der Azomethine unter Hydroborierungsbedingungen habe ich 5a - d und 15g mit Isohexyl- bzw. Propyldiboran umgesetzt. Hierbei wäre es interessant zu wissen, ob die C=N-Bindung vollständig hydroboriert wird ($HZ_{C=X}$), ob die H-acide Funktion der Enaminform reagiert (HZ_{N-H}) und ob ein Mehrverbrauch an BH-Reagens aufgrund von 1,2-Eliminierugen (HZ_{Eli}) zu beobachten ist.

$$HZ_{gesamt} = HZ_{C=X} + HZ_{N-H} + HZ_{Eli}$$

Hierfür wurde eine abgewogene Menge Azomethin mit Überschuß an Alkyldiboran (6) auf 130 - 140 °C (Bad) erhitzt, wobei keine Gasentwicklung zu beobachten war ($HZ_{N-H} = 0$). 5a mit Sdp. 93.5 °C wurde auf 95 °C Bad-Temperatur erhitzt. Alkyldiboran (6) addiert sich an das Azomethin (Gl. 17).

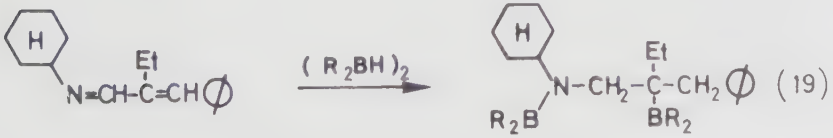


(17)

Das H am Bor von unreagiertem Alkyldiboran (6) wird anschließend mit 2-Ethylhexanol (ROH) abgespalten (Gl. 18).

$$HBR_2 + R^4OH \longrightarrow R_2BOR^4 + H_2 \qquad (18)$$

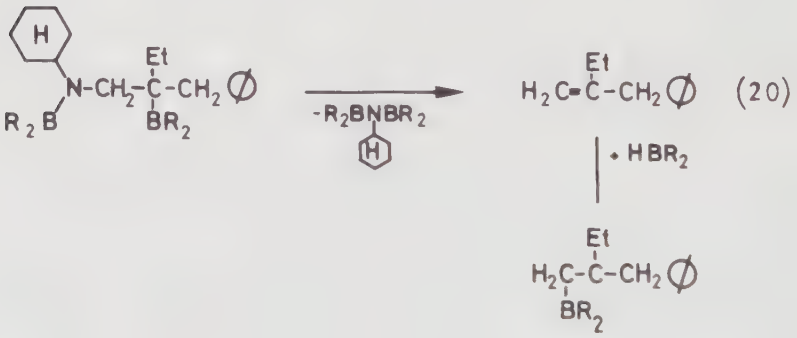
Der entstandene Wasserstoff entspricht der Menge an nichtverbrauchtem Reagens, woraus der Verbrauch an Alkyldiboran (6) pro Mol Azomethin (HZ) berechnet wird. Je mol Azomethin (15a - d) wurde etwa 1 mol B-H verbraucht (Tabelle 4). Lediglich bei 15g ist bei 130 °C ein Verbrauch von 3 mol B-H pro mol Azomethin festzustellen, obwohl nur zwei Doppelbindungen vorhanden sind (Gl. 19).



15g

(19)

Im Anschluß an die Bishydroborierung nach Gl. 19 muß demnach eine weitere Reaktion eintreten. Hierbei kann es sich wohl nur um eine 1,2-Eliminierung von N-Boryl-aminoboran handeln, die unter Bildung einer neuen Doppelbindung[21] verläuft. Die neu entstehende C=C-Bindung wird dann wieder hydroboriert (Gl.20).



(20)

Im übrigen habe ich festgestellt, daß sich die B-H-Bindung des Azomethins 5b addiert (Tabelle 4). Auch bei 10 min Erhitzen in siedendem (130 °C) Propyldiboran (6) wurde die C=N-Bindung nicht vollständig hydroboriert. Aus diesen Gründen habe ich die Hydroborierung bis zu 3 h bei 130 bis 140 °C durchgeführt.

Tabelle 4 Hydroborierung Azomethine

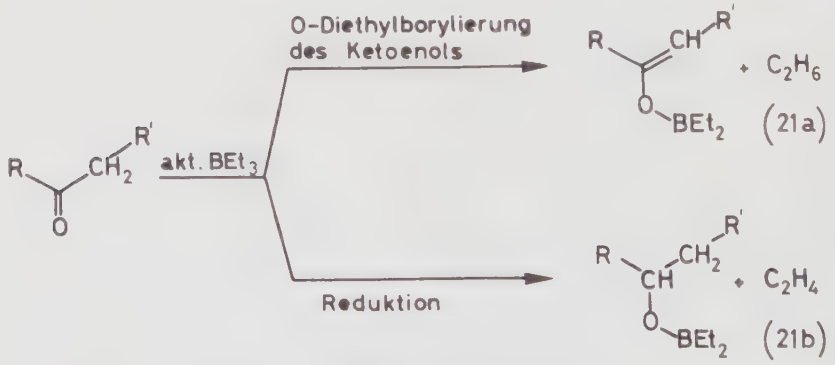
Nr.	Verbindung [mmol]	BH [mmol]	Tmax [°C]	Reaktionszeit [h]	Verbrauch BH [mmol]	mmol BH / mmol Verb. Gef.	Ber. C=N + C=C
5a*	4.20	6.27	95	1.5	3.42	0.81	1
	4.03	6.24	95	2	3.43	0.85	
5b	7.28	9.07	27	3	3.09	0.42	1
	4.28	10.36	27	20	2.64	0.62	
	5.43	6.66	135	1.5	3.75	0.69	
	3.04	4.87	145	2	2.66	0.87	
5c	3.97	6.55	130	10 min	1.68	0.42	1
	3.82	6.99	130	2	3.67	0.96	
	3.83	7.60	140	1	3.93	1.03	
5d	5.80	7.55	134	1	4.16	0.72	1
	3.48	4.58	140	1.5	2.59	0.74	
15g	2.04	8.04	20	0.25	2.74	1.34	2
	1.99	8.74	140	1	5.54	2.78	
	1.86	9.27	140	3.5	5.43	2.92	

* Sdp. 5a 93 °C

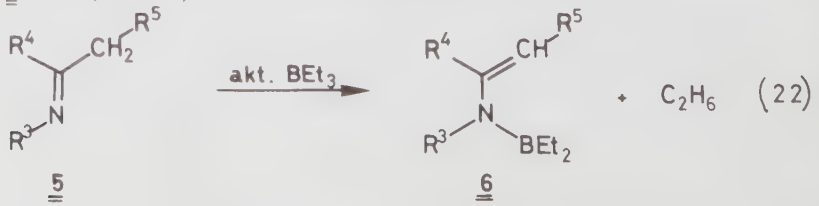
3. Reaktion des akt. Triethylborans mit Azomethinen im präparativen Maßstab.

3.1. Einleitung und Literaturübersicht.

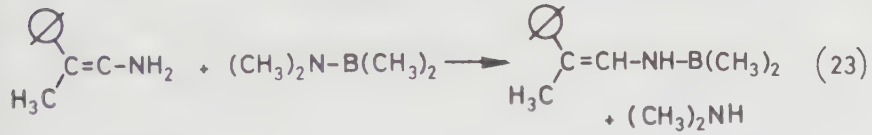
Bei 150 °C reagieren Ketone mit Triethylboran unter Reduktion und unter O-Diethylborylierung des Ketoenols. Es wurde schon früher gezeigt[18], daß durch Zusatz katalytischer Mengen Diethylborylpivalat die Gasabspaltung rascher und bei niedrigerer Temperatur (ca. 100 °C) verläuft. Die Reduktion (Gl. 21 b) läßt sich bei dieser Temperatur praktisch vollkommen vermeiden, da die Enolyse (Gl. 21 a) viel schneller verläuft.



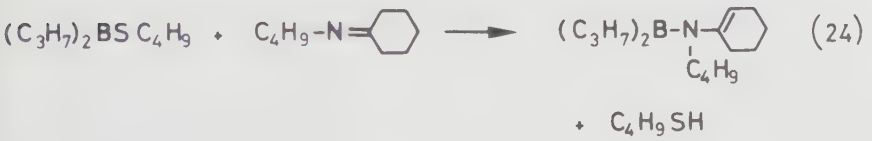
Im Einklang damit beobachte ich bei der Reaktion von Azomethinen mit einem Gemisch von Triethylboran und Diethylborylpivalat im Verhältnis von 50 : 1 (akt. BEt_3) nur Ethanentwicklung. Dies deutet auf eine N-Diethylborylierung unter Bildung von Vinylaminoboran 6 hin (Gl. 22).



Vinylaminoborane wurden im Jahre 1965 durch Transaminierung von Enaminen[22] (Gl. 23) dargestellt. Später wurden Vinylaminoborane auch aus n-Butyl-mercapto-di-n-propylboran und Azomethin synthetisiert[23] (Gl. 24).

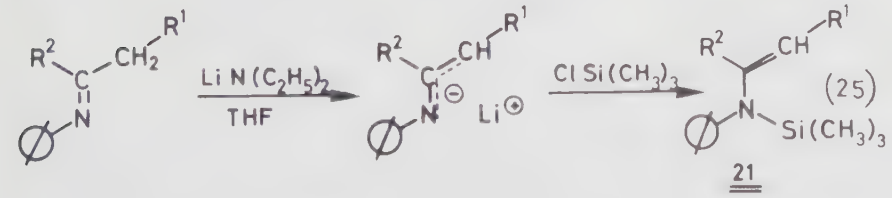


(23)



(24)

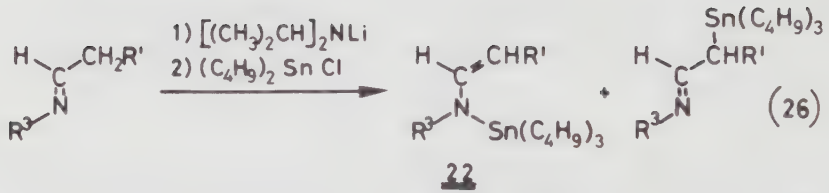
Während der Anfertigung dieser Arbeit berichteten H. Ahlbrecht und D. Liesching[24] über die Darstellung von Vinylaminosilanen aus Azomethinen. Hierbei wurden Azomethine zuerst in ihre Lithiumenaminate überführt, die anschließend durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan zu einem (Z/E)-Gemisch von N-Trimethylsilylenaminen 21 umgesetzt wurden (Gl. 25).



(25)

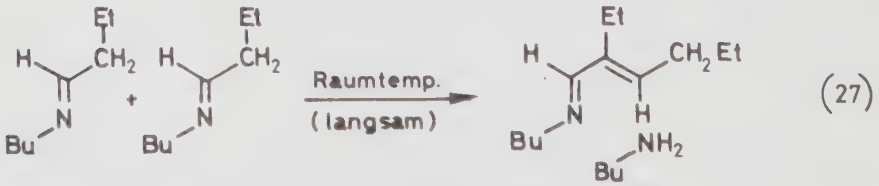
21

Weiterhin ist bekannt[25], daß man Azomethine in einer analogen Reaktion zu trialkylstannyliertenProdukten 22 umsetzen kann (Gl. 26), wobei jedoch N- und C-stannylierte Produkte entstehen.



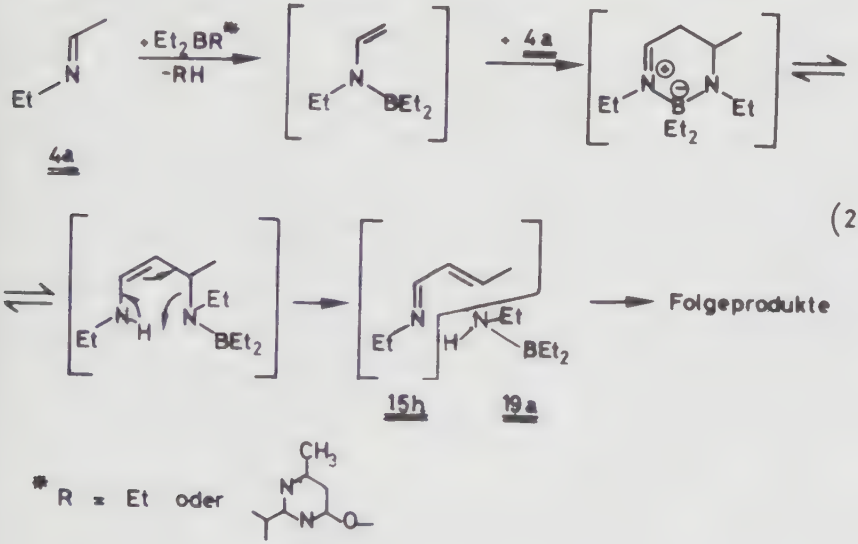
3.2. Reaktion von Ethylidenethanamin (4a) mit akt. BEt_3 und mit 4-Diethylboryloxy-2-isopropyl-6-methylpyrimidin

Die Reaktion von akt. BEt_3 mit 4a unter Ethanentwicklung setzte erst bei ca. 90 °C ein. Bei dieser Temperatur wäre eine N-Diethylborylierung nach Gleichung 22 (Seite 22) nicht wahrscheinlich, sondern eine Selbstkondensation unter Bildung eines primären Amins (Gl. 27) und anschließender Reaktion zwischen akt. BEt_3 und Amin. Thiollais[26] erhielt nämlich bereits bei Raumtemperatur neben Aldolprodukten ein primäres Amin (Gl. 27).



4a war bei -30 °C unzersetzt haltbar. Um die wie oben beschriebene Selbstkondensation zu vermeiden, habe ich für die N-Diethylborylierung nach Gl. 12 statt akt. BEt_3 4-Diethylboryloxy-2-Isopropyl-6-methylpyrimidin (12 vgl. Gl. 28) verwendet, das auch für die O-Diethylborylierungen von Ketoenolen bei tieferer Temperatur (20 - 40 °C) gebraucht wurde[27]. Bei dieser Einwirkung von sowohl 12 bei -20 °C

als auch akt. BEt_3 bei 95 °C auf das Aldimin 4a erhielt isch kein Vinyl-aminoboran. In beiden Fällen entstand ein viskoses, dunkelfarbiges Gemisch, aus dem sich Ethanamino-(diethyl)-boran (19a) abdestillieren ließ, das infolge Aldolkondensation entstanden sein sollte (Gl. 28).

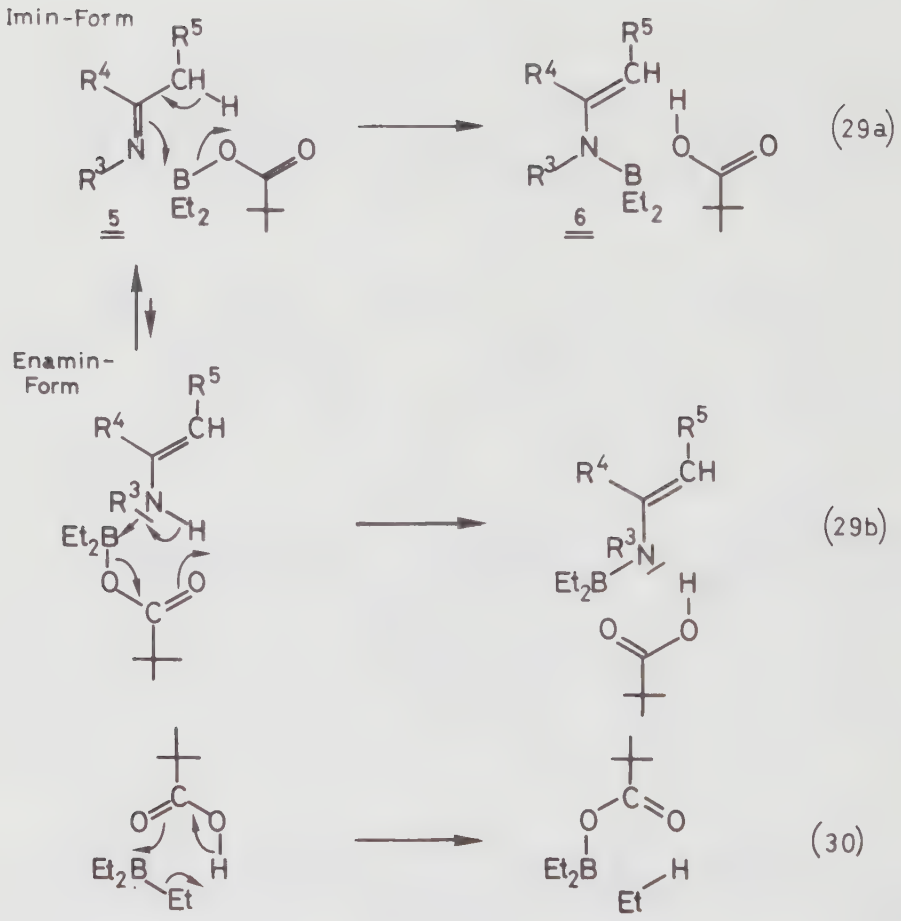


(28)

2-Butenyliden-ethanamin (15h) ließ sich in dem hochsiedenden (Sdp. >60 °C/10^{-1} Torr) Rückstand nicht nachweisen. Es reagiert offensichtlich mit BEt_3 bzw. 12 weiter.

3.3. Reaktion des akt. Triethylborans mit Ketiminen

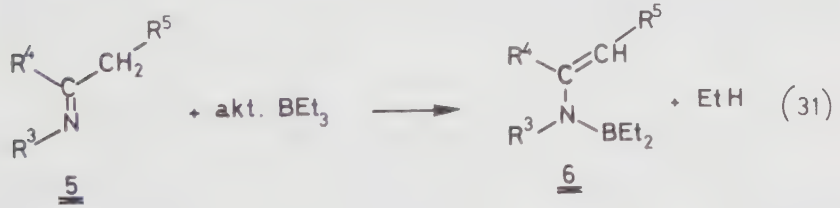
Die imin-enamin-tautomeriefähigen Ketimine 5a - c lassen sich mit akt. BEt_3 bei 100 - 110 °C in Ausbeuten von 50 bis 92 % N-diethylborylieren. Für die Azomethinborylierung läßt sich ein Reaktionsablauf [Gleichung (29) und (30)] formulieren, dessen erste Teilreaktion (29) auf zwei Weisen ablaufen könnte:



In allen Formulierungen verlaufen die Reaktionen über einen sechsgliedrigen Übergangszustand. Eine klare Entscheidung zwischen den beiden Wegen gemäß Gleichung (29) war mir nicht möglich. Trotzdem gebe ich dem Weg mit der Enamin-Form (29b) den Vorzug. Ein Vergleich des Reaktionsfortschreitens zeigt nämlich, daß aus 5c wesentlich rascher als aus 5a oder b das Vinylaminoboran 6 gebildet wird, wobei bekannt ist[12], daß das Azomethin 5c einen deutlich höheren En-

amingehalt aufweist als die beiden anderen Ketimine.

Bei den Reaktionen von akt. BEt_3 mit Ketiminen im analytischen Maßstab wurde stets mit zwei- bis dreifachem Überschuß von akt. BEt_3 gearbeitet. Für die präparativen Versuche habe ich meist das akt. BEt_3 in kleinem Überschuß eingesetzt und zwar: Ketimin und akt. BEt_3 im Verh. ca. 1 : 2. In allen Fällen außer denen von Tabelle 2 (Seite 16) wurde das Ketimin bei 100 °C vorgelegt und das akt. BEt_3 innerhalb von 1 bis 2 Stunden zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch bei 100 - 110 °C bis zum Ende der sichtbaren Ethanentwicklung gerührt. Durch Destillation ließen sich nach etwaigen Ausgangsprodukten die Vinylaminoborane als farblose Flüssigkeiten gewinnen. Auf diese Weise stellte ich die Vinylaminoborane 6a, 6b und 6c in Ausbeuten von 50 bis 92 % her (Gl. 31).



5 6 (31)

			% Ausb.
6a	R^3 = $CH(CH_3)_2$,	R^4 = CH_3, R^5 = H	50
6b$_1$ *	R^3 = $CH(CH_3)_2$,	R^4 = C_2H_5, R^5 = H	81
6b$_2$ **	R^3 = $CH(CH_3)_2$,	R^4 = R^5 = CH_3	
6c	R^3 = Cyclohexyl-,	R^4 - R^5 = $-(CH_2)_4-$	92

* Nachweisbar im Gemisch mit 6b$_2$

** Als (Z/E)-Gemische gewonnen zusammen mit 6b, (Tabelle 1 und 2)

3.3.1. N-(1-Methylpropyliden)-2-propanamin (5b) mit akt. BEt_3

N-(1-Methyl-propyliden)-2-propynamin (5b) setzte ich als (Z/E)-Gemisch im Verhältnis 20 : 80 ein und versuchte bei der N-Diethylborylierung unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten festzustellen. Mit diesem Ziel wurde die Konzentration der beiden Isomeren während der Reaktion verfolgt. Zu 1 mol 5b wurde 1/8 mol akt. BEt_3 getropft. Nachdem etwa 90 % der berechneten Ethanmenge entstanden war, wurde das Gemisch ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Der gleiche Versuch wurde mit 1 mol 5b und 1/4 mol akt. BEt_3 wiederholt. Das Verhältnis an (Z/E)-5b war in beiden Proben stets 20 : 80. Demnach reagieren (Z)- und (E)-5b entweder gleich schnell mit akt. BEt_3 oder stehen miteinander in einem sich genügend rasch einstellenden thermodynamischen Gleichgewicht. Die Reaktion von 5b mit akt. BEt_3 habe ich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Tabellen 5 und 6).

Tabelle 5: Reaktion 5b mit akt. BEt_3 (5b vorgelegt)

Ansatz mol-Verhältnis mmol akt. BEt_3 : 5b		Bad-T [°C]	mol Gas / mol 5b am Ende der Gasentwickl.	Ausbeute [%]	Isomerenverhältnis (Z)-6b$_2$:(E)-6b$_2$:6b$_1$		
1	1	100 - 105	1.03	72	50	40	10
(1600	(1570)						
1.4	1						
(360)	(260)	100 - 105	0.87	81	50	40	10
10	1						
(680)	(67)	110	1.04	50	42 45	42 45	15 (A)* 10 (B)

* Isomerenverhältnis laut ^{1}H-NMR. Spektrum nach 4 Tagen (A) bzw. nach 8 Tagen (B) aufgenommen.

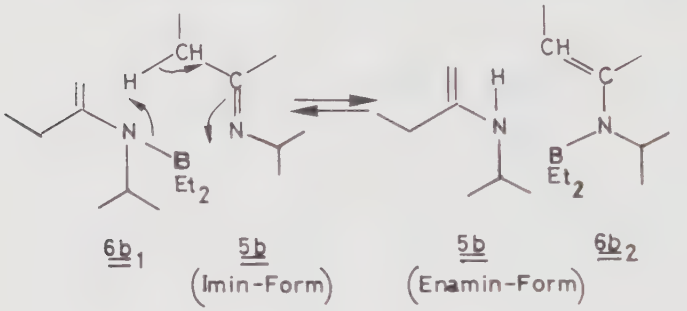
Tabelle 6: Reaktion 5b mit akt. BEt_3 (akt. BEt_3 vorlegen)

Ansatz mol-Verhältnis mmol BEt_3 : 5b		Bad-T [°C]	mol Gas / mol 5b am Ende d. Gasentwickl.	Ausbeute [%]	Isomerenverhältnis (Z)-6b$_2$:(E)-6b$_2$:6b$_1$		
4.1 (1100)	1 (266)	105	0.72	50	40	30	30
4.8 (565)	1 (130)	110-115	1.02**	80	45	30	25

** 5b innerhalb von 2 Tagen zugetropft, anschließend Gemisch noch 3 Tage stehengelassen.

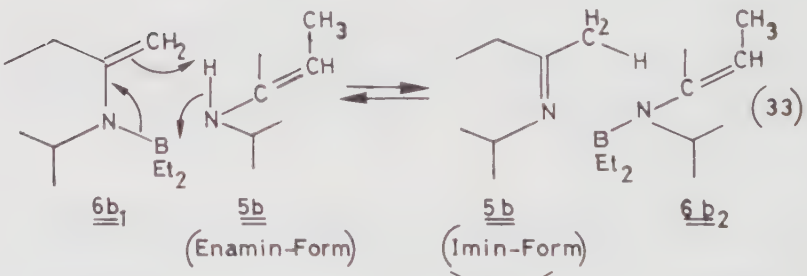
In allen Fällen wurden die beiden Isomeren (Z)- und (E)-6b$_2$ neben 6b$_1$ nachgewiesen.
Beim Vorlegen von Azomethin und Zutropfen von akt. BEt_3 (Tabelle 5) war der Anteil an 5b$_1$ im Gemisch niedrig (10 - 15 %). Beim Vorlegen von akt. BEt_3 und Zutropfen von 5b (Tabelle 6) war der Anteil an 6b$_1$ erheblich höher (25 - 30 %). Offensichtlich stehen 6b$_1$ und 6b$_2$ über 5b im thermodynamischen Gleichgewicht (Gl. 32 - 34). Die von der Zugabe der Reaktanden abhängige 6b$_1$-Ausbeute wäre demnach beim Vorlegen des Azomethins thermodynamisch, bzw. beim Vorlegen des akt. BEt_3 weitgehend kinetisch kontrolliert.

Beim letzten Versuch aus Tabelle 5 wurde ein großer Überschuß an akt. BEt_3 zugegeben. Dadurch ist zu erklären, daß zunächst mehr $\underline{\underline{6b}}_1$ entsteht als bei den beiden anderen Versuchen aus dieser Tabelle (15 % bzw. 10 %)



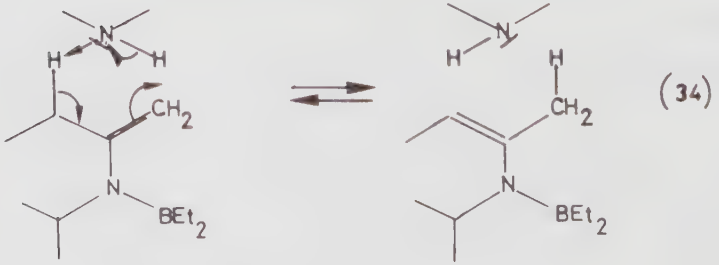
(32)

$\underline{\underline{6b}}_1$ $\underline{\underline{5b}}$ (Imin-Form) $\underline{\underline{5b}}$ (Enamin-Form) $\underline{\underline{6b}}_2$



(33)

$\underline{\underline{6b}}_1$ $\underline{\underline{5b}}$ (Enamin-Form) $\underline{\underline{5b}}$ (Imin-Form) $\underline{\underline{6b}}_2$



(34)

Weil das Produkt beim letzten Versuch aus Tabelle 5 in einem ziemlich großen Siedebereich (20 °C, bei den anderen Versuchen ca. 10 °C) aufgefangen wurde enthielt es offensichtlich noch Spuren von Azo-

methin 5b bzw. dessen Enamin-Tautomeren, welche beide eine Isomerisierung von 6b$_1$ nach 6b$_2$ bewirken (Gl. 32, 33 und 34). Ein 4 Tage später aufgenommenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte, daß der Anteil an 6b$_1$ auf ca. 10 % gefallen wäre.

3.4. Physikalisch-chemische Charakterisierung der Vinylaminoborane 6a, 6b und 6c.

Die Struktur der Vinylaminoborane konnte ich mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie sowie der Massensprektroskopie sicher zuordnen. Das ^{11}B-NMR-Signal bei 45.8 - 46.5 ppm ist für Dialkyl-(dialkylamino)-borane charakteristisch. Nöth und Vahrenkamp[28] fanden für derartige Verbidnungen Signallagen zwischen 44.6 und 46.5 ppm. Die in den IR-Spektren von 6a - c auftretenden Absorptionsbanden zwischen 1640 und 1655 cm^{-1} sind charakteristisch für (C=C)-Bindungen (Tabelle 7).

Tabelle 7:

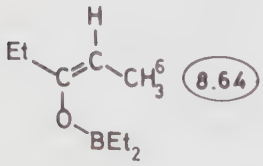
Verbindungen	^{11}B-NMR-Signal ppm	Halbwertbreite Hz	IR-Signal C=C cm^{-1}
6a	45.8	100	1665
6b	46.0	120	1640
6c	46.5	500	1660

3.4.1. Charakterisierung der Vinylaminoborane 6a, 6b und 6c mit Hilfe ihrer ^{1}H-NMR-Spektren

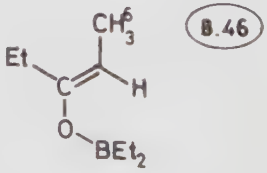
Die Struktur der drei Isomeren $\underline{6b}_1$, (Z)- und (E)-$\underline{6b}_2$ konnte insbesondere mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden. Durch den Vergleich der Spektren von Gemischen mit unterschiedlichen Isomerenverhältnissen lassen sich drei Isomere unterscheiden, von denen zwei überwiegen. Im Spektrum (Fig. 2) dieser zwei Isomeren (Z)- und (E)-$\underline{6b}_2$(im Verhältnis 2 : 1) weisen sowohl die vinylischen Protonen (H^2) als auch die Protonen der CH_3^6-Gruppe deutlich getrennte Signallagen auf, nämlich:

67 % Anteil: $\tau_H 2$ = 4.79 und $\tau_H 6$ = 8.62 bzw.
33 % Anteil: $\tau_H 2$ = 5.02 und $\tau_H 6$ = 8.43.

Eine genaue Zuordnung dieser beiden Signalgruppen zu dem (Z)- und (E)-Isomeren ist mit Hilfe von Literaturdaten[9] möglich. Die Signale der Protonen der vinylischen Methylgruppe (CH_3^6) der isomeren Diethyl-(1-ethyl-1-propenyloxy)-borane[9] liegen für das (Z)-Isomer bei τ = 8.46 ppm:



(Z)



(E)

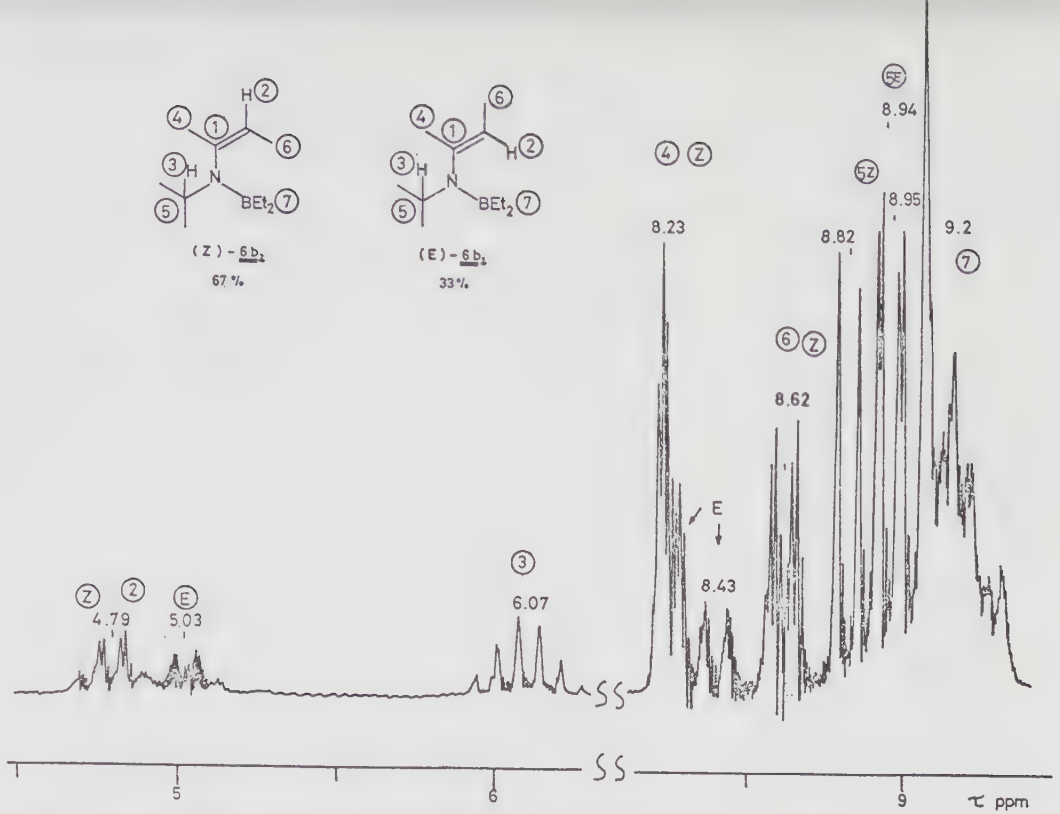
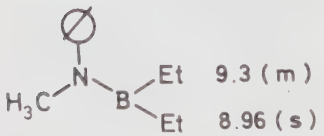


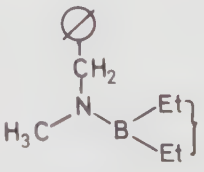
Fig. 2 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) der (Z/E)-Mischung (Verh. Z/E = 2 : 1) von Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran $\underline{6b}_2$

Diese Zuordnung läßt sich auch durch die Signale der Isopropylgruppe (5) (Fig. 2) stützen. Beim (Z)-Isomeren werden nämlich für die sechs Methylgruppen zwei Doubletts gefunden, für das (E)-Isomer dagegen nur eines (Fig. 2). Im Dreiding-Modell der beiden Isomeren sieht man, daß bei (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ wegen sterischer Hinderung von C^6 mit der Isopropylgruppe keine freie Rotation um die $N\text{-}C^1$-Achse (Fig. 2) möglich ist. Diese Hinderung besteht dagegen beim (E)-Isomer nicht. Deshalb sind die Lagen der Signale der CH_3^6-Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum bei (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ unterschiedlich (2 Doubletts) und bei (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ gleich (1 Doublett).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Vinylaminoborane $\underline{\underline{6b}}_2$ fallen die Signale der CH_2- und CH_3-Protonen einer Ethylgruppe an Bor in einem scharfen Signal bei 9.04 ppm zusammen. Die andere B-Ethylgruppe liefert ein Multiplett im Bereich von τ = 8.8 bis 9.4 ppm auf (Fig. 2). Diese Differenzierung wird offensichtlich durch eine behinderte freie Drehung um die B-N-Bindung verursacht, obwohl im ^{11}B-NMR-Spektrum das Signal bei 46 ppm liegt (dreibindiges Bor). Ähnliches wird im ^{1}H-NMR-Spektrum von Diethyl-(N-phenylmethanymino)-boran ($\underline{\underline{19c}}$) beobachtet[29]. Im ^{1}M-NMR-Spektrum von Diethyl-(N-benzylmethanamino)-boran ($\underline{\underline{19d}}$) findet man dagegen für die CH_2- und CH_3-Signale beider B-Ethylgruppen ein Singulett bei τ = 9.02 ppm[29]:



$\underline{\underline{19c}}$



$\underline{\underline{19d}}$

Der Gehalt des dritten Isomeren $\underline{\underline{6b}}_1$ im $\underline{\underline{6b}}$-Gemisch ergibt sich durch einen Vergleich mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum von $\underline{\underline{6a}}$ (Fig. 3 und 4). Für die vinylischen Protonen der beiden Verbindungen $\underline{\underline{6a}}$ und $\underline{\underline{6b}}_1$ werden im ^{1}H-NMR-Spektrum jeweils zwei breite Singuletts (Hwb 3.5 Hz) gefunden. Ein Singulett tritt für das Proton cis-ständig zur (N-BEt_2)-Gruppe und ein weiteres für das trans-ständige auf (2' und 2'' Fig. 3 und 4). Die genaue Zuordnung dieser beiden Protonen läßt sich mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren von (Z/E-$\underline{\underline{6b}}_2$ und $\underline{\underline{6c}}$ (Fig.5) sowie von Literaturdaten[30] vornehmen.

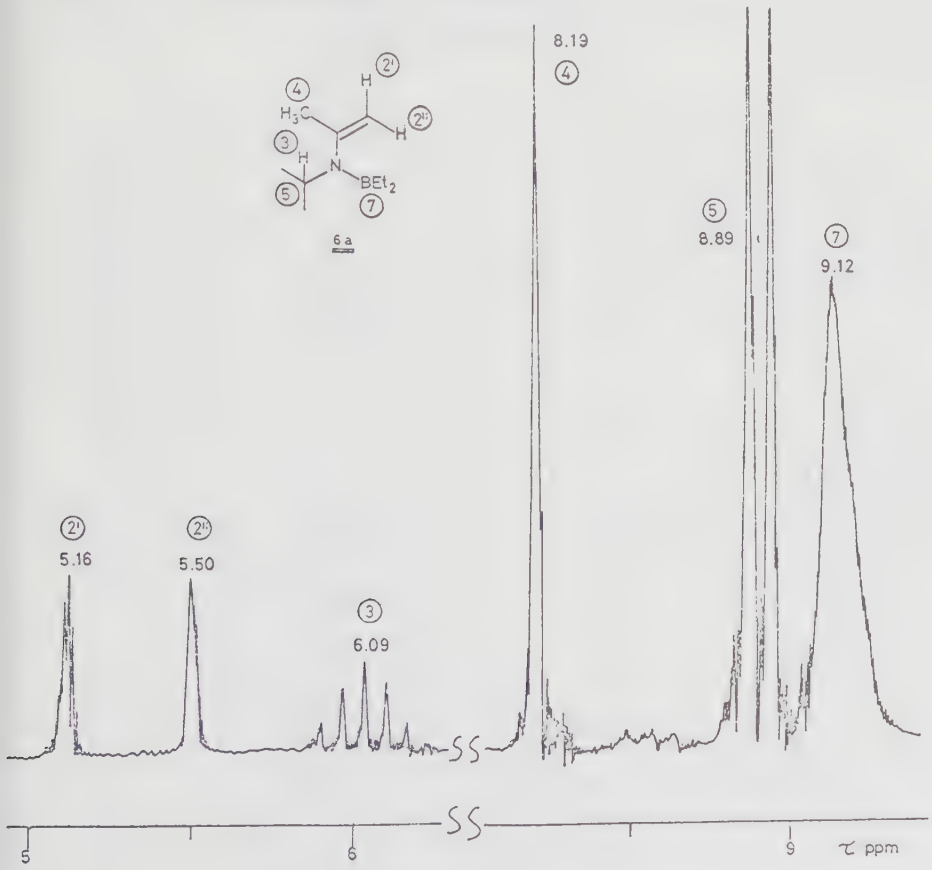


Fig. 4 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) von Diethyl-[N-(1-methylvinyl)-2-propanamino]-boran $\underline{\underline{6a}}$

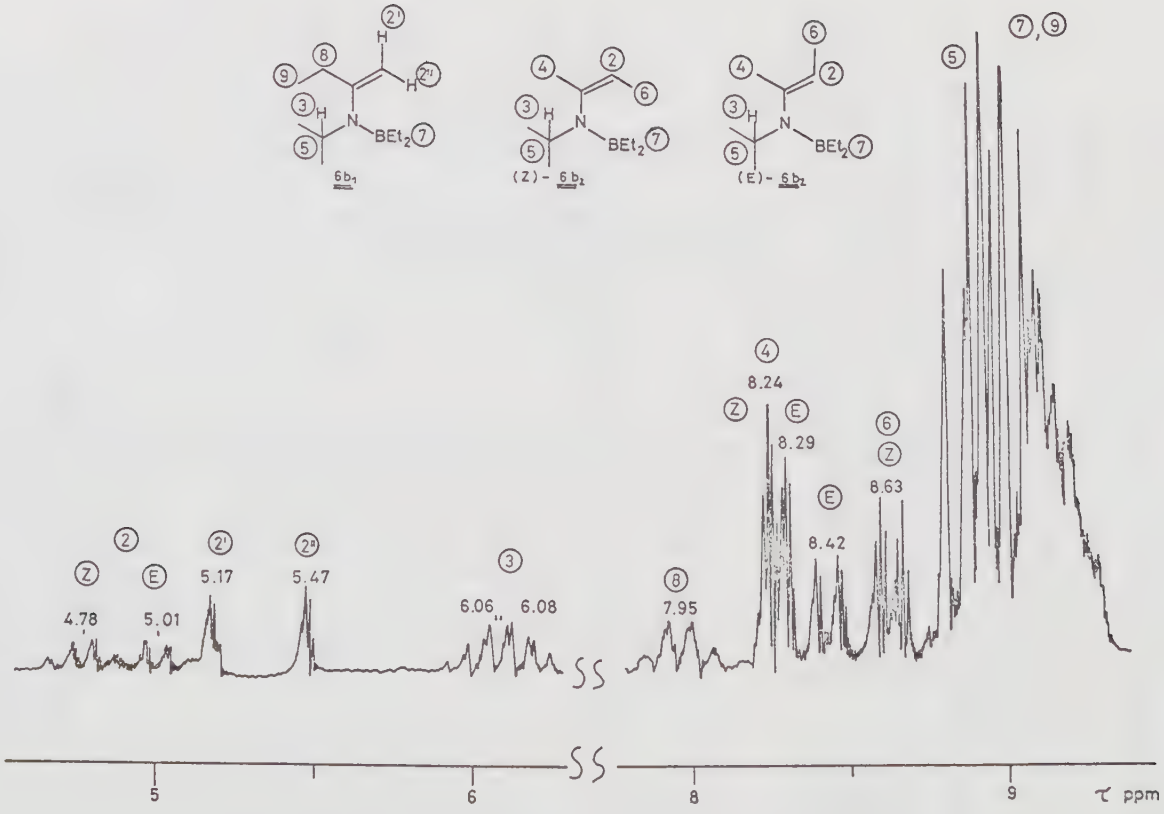
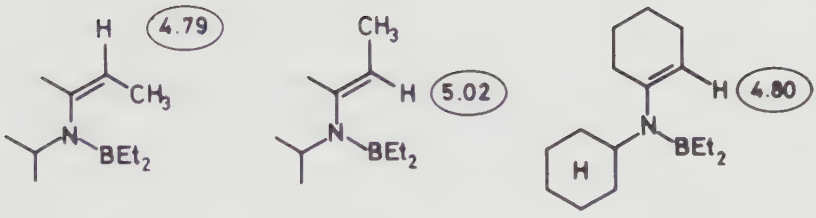


Fig. 3 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) der Mischung aus $\underline{\underline{6b}}_1$ und $\underline{\underline{6b}}_2$ [Verh. $\underline{\underline{6b}}_1$: (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ = 3 : 4 : 3]



(Z)-6b$_2$ (E)-6b$_2$ 6c

Fig. 5: τ-Werte [ppm] der vinylischen Protonen von Verbindungen 6b$_2$, und 6c

C. Pascual, J. Meier und W. Simon[30] stellten Regeln zur Abschätzung der chemischen Verschiebung olefinischer Protonen auf. Solche chemischen Verschiebungen ließen sich danach aus additiven Inkrementen der übrigen Substituenten an der C=C-Bindung berechnen. Für die chemische Verschiebung τ diente die Beziehung:

$$\tau\,[\mathrm{ppm}] = 4.72 - \sum_i Z_i$$

wobei Zi Inkremente für die jeweiligen Substituenten R(cis), R(trans) und R(gem) sind:

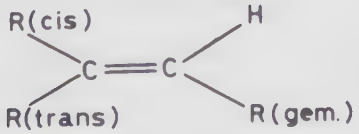


Tabelle 8 zeigt die Daten für die Inkremente verschiedener Substituenten

Tabelle 8: Abschätzung der chemischen Verschiebung τ für Protonen an der C=C-Bindung (in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan).

Substituent R	Zi für R: gem	cis	trans
-H	0	0	0
-Alkyl	+0.44	-0.26	-0.29
-Alkyl-Ring	+0.71	-0.33	-0.30
$-NR_2$	+0.69	-1.19	-1.31

In der Tabelle sind keine Inkremente für die Aminoboran-Substituenten angegeben. Diese Inkremente I habe ich daher mit Hilfe der chemischen Verschiebung für die vinylischen Protonen von (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$, (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ und $\underline{\underline{6c}}$ (τ=4.79 bzw. 5.02 bzw. 4.80 ppm, Fig. 5) berechnet. Dabei ging ich so vor, daß für (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ unter Berücksichtigung von $\tau = 4.72 - 0.44 + 0.26 - I_{R(trans)} = 4.79$ ein Wert für $I_{R(trans)} = -0.25$ erhalten wurde. Entsprechend ergab sich für (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ ein $I_{R(cis)} = -0.45$ und für $\underline{\underline{6c}}$ ein $I_{R(cis)} = -0.49$. Diese Inkrementwerte für R = $-N(R')-BEt_2$ wurden in der Beziehung $\tau(ppm) = 472 - \sum_i Zi$ eingeführt. Für die Verbindungen $\underline{\underline{6a}}$ und $\underline{\underline{6b}}_1$ ergaben sich τ-Werte (Indizes wie in Fig. 3 und 4)

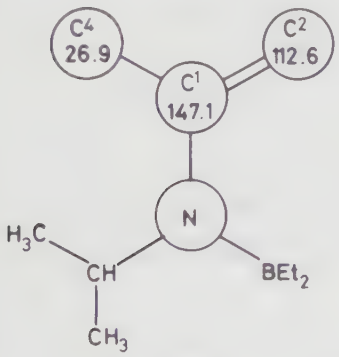
für $H^{2'}$: $\tau = 4.72 + 0.26 + 0.26 = 5.23$ ppm und

für $H^{2''}$: $\tau = 4.72 + 0.29 + 0.47 = 5.48$ ppm

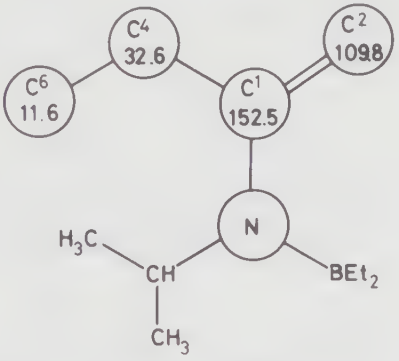
Die so berechneten Werte stehen mit den im ^{1}H-NMR-Spektrum gefundenen Werten für 6a (τ = 5.16 und 5.54) und für 6b$_1$ (τ = 5.18 und 5.48 ppm) in guter Korrelation (vgl. Fig. 3 und 4).

3.4.2. ^{13}C-NMR-Spektren der Vinylaminoborane 6a und 6b

Das ^{13}C-NMR-Spektrum der Vinylaminoborane 6b wurde verglichen mit dem der drei Isomeren 6b$_1$, (Z)-6b$_2$ und (E)-6b$_2$. In Fig. 6 und 7 sind die C^1-, C^2-, C^4- und C^6-Signallagen dieser Verbindungen in den ^{13}C-NMR-Spektren angegeben. Für die Lagen der C^1, C^2 und C^3



6a



6b$_1$

Fig. 6

(Fig. 6) bewirken das Anfügen von C^6 (Verb. 6b$_1$) folgende Δ-Werte von Verschiebungen:

für C^4 (α zu C^6): 32.6 - 26.9 = +5.7 ppm

für C^1 (β zu C^6): 152.5 - 147.1 = +5.4 ppm

für C^2 (γ zu C^6): 109.8 - 112.6 = -2.8 ppm

Wegen der Rotation um die C^1-C^4-Achse ist die Wechselwirkung C^2-C^6 gering. Damit vereinbar ist der kleine Δ-Wert für die Verschiebung von C^2.

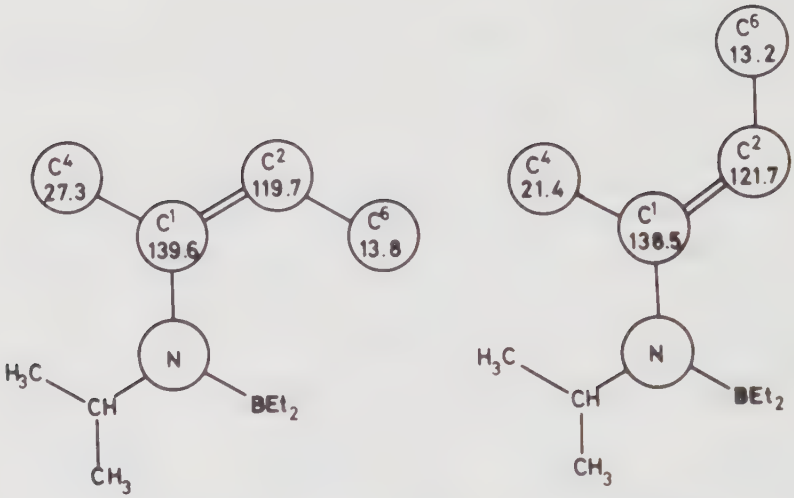


Fig. 7

Bei Verbindungen $\underline{\underline{6b}}_2$ (Fig. 7) bewirkte das Anfügen von C^6 in cis- und trans-Stellung verschiedene Δ-Werte von Verschiebungen.

für (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$

C^2 (α zu C^6): 119.7 - 112.6 = +7.1 ppm

C^1 (β zu C^6): 139.6 - 147.1 = -7.5 ppm

C^4 (γ zu C^6): 27.3 - 26.9 = +0.4 ppm

für (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$

C^2 (α zu C^6): 121.7 - 112.6 = +9.1 ppm

C^1 (β zu C^6): 138.5 - 147.1 = -8.6 ppm

C^4 (γ zu C^6): 21.4 - 26.9 = -5.5 ppm

Weil beim (E)-Isomeren eine starke Wechselwirkung zwischen den cis-zueinander stehenden C^4 und C^6 besteht, ist die γ-Verschiebung von -5.5 ppm eindeutig dem (E)-Isomeren zuzuordnen[16].

3.5. Versuche zur Trennung der Isomeren (Z)- und (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$.

Auf verschiedene Weisen habe ich versucht, die beiden Isomeren (Z)- und (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$zu trennen. Die fraktionierende Kristallisation hatte keinen Erfolg. Durch fraktionierte Destillation bei 10 Torr über eine Drehbandkolonne mit einer wirksamen Länge von 50 cm und 1 cm Durchmesser konnte das (Z)-Isomere etwas angereichert werden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Fraktionierte Destillation von (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$
(Z) : (E) = 55 : 45

Fraktion	Siedebereich °C	Gewicht [g]	Verhältnis (Z) : (E)	
1	85 - 89	10.5	55	45
2	89 - 91	23.5	60	40
3	91 - 92.5	11.0	62	38
4	Rückstand	3.5		

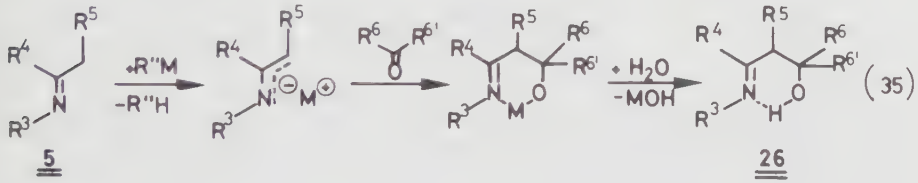
Mehr Erfolg brachte der gaschromatographische Trennungsversuch im Siemens I-Gerät mit einer 50 m langen Kapillarsäule bei 140 °C. Als stationäre Phase diente Dexsil 300, als Trägergas wurde Argon verwendet. In dieser Säule wurde der (Z)-Anteil in einem (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$-Gemisch von 55 bis auf 89 % angereichert. Bei 140 °C war sowohl teilweise eine Isomerisierung von (E)- in (Z)-Isomeres als auch eine leichte thermische Zersetzung von $\underline{\underline{6b}}_2$unter Gelbfärbung nachzuweisen.

Erfolgreich war auch das "Abfangen" von (E)-$\underline{\underline{6}}\underline{\underline{b}}_2$durch Addition an Benzaldehyd. Das (E)-Isomere reagiert unter 10 °C merkbar schneller mit Benzaldehyd als das (Z)-Isomere. Im kleinen präparativen Maßstab (7.5 mmol) konnte ich aus einem (Z/E)-Gemisch [(Z)-Anteil 55 %] den (Z)-Anteil auf über 95 % anreichern. Im größeren Maßstab (100 - 200 mmol) konnte ich den (Z)-Anteil nur bis auf 80 % anreichern.

4. ß-Diethylboryloxy-imine durch Addition von Vinylaminoboranen an Carbonylverbindungen

4.1. Allgemeines über die C-C-Verknüpfung mit Hilfe von metallierten Enaminen und Vinylaminoboranen

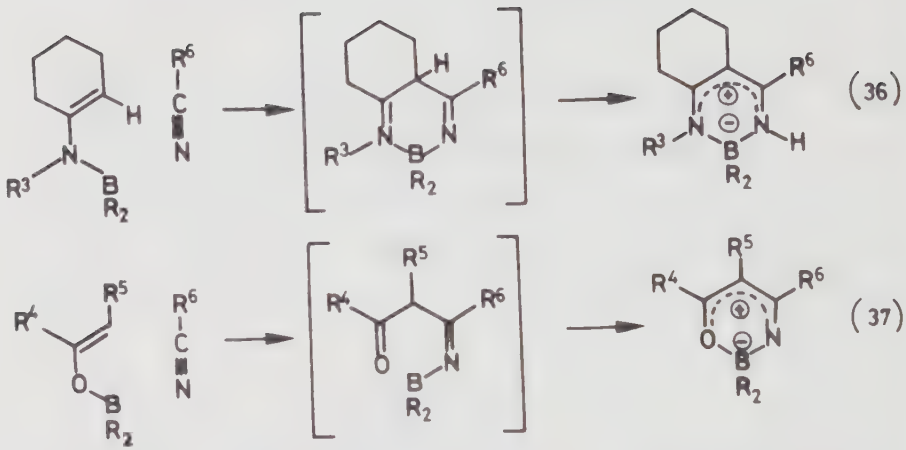
Bei der Aldoladditon und anschließenden Hydrolyse (Gl. 35), die bei zum Aldoladditionsprodukt 26 führt[1, 31-33], werden im allgemeinen alle Reaktionsschritte ohne Isolierung von Zwischenprodukten hintereinander ausgeführt.



(35)

R"M = EtMgBr, iPr_2NLi

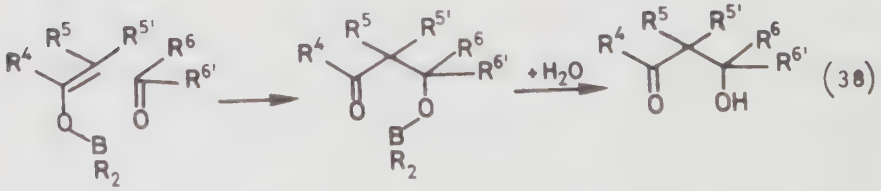
Als isolierte Zwischenprodukte habe ich erstmals in dieser Arbeit Vinylaminoborane für eine C-C-Verknüpfung mit Carbonylverbindungen benutzt. Bekannt war bisher lediglich die Addition der Vinylaminoborane an Carbonsäurenitrile (Gl. 36), die in Analogie zur 1968 beschriebenen[34] Addition von Vinyloxyboranen (Gl. 37) an Carbonsäurenitrile erst im Jahre 1969 mitgeteilt wurde[23].



(36)

(37)

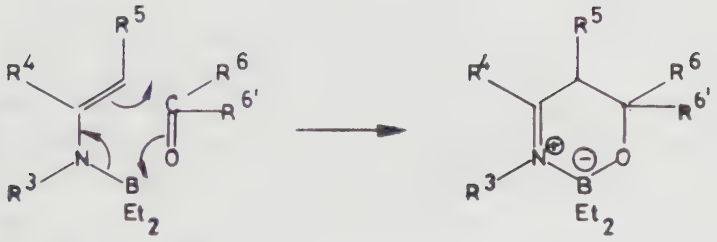
Eine ähnliche Addition an Carbonylverbindungen ergeben zunächst ß-Dialkylboryloxyketone[9,35], aus denen die borfreien Ketole gewonnen werden können[36] (Gl. 38).



(38)

4.2. Versuche zur Addition von Vinylaminoboranen an Carbonylverbindungen im präparativen Maßstab

Das Vinylaminoboran 6 (Gl. 39) kann sich an eine Carbonylverbindung (1 bzw. 2)unter Bildung von 1-Diethylboryloxy-N-propylidenamin (7 bzw. 8) addieren.

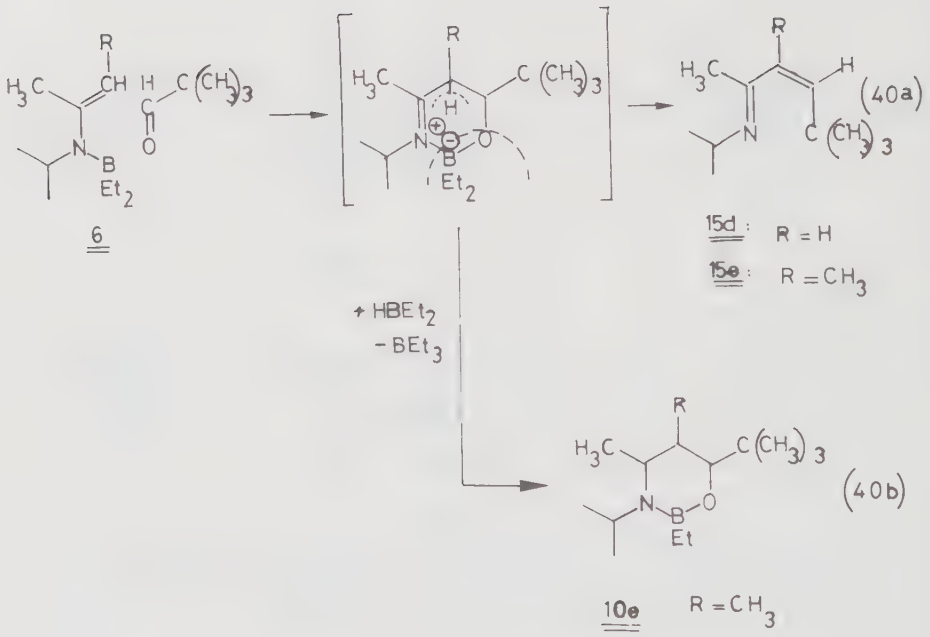


(39)

6 1,2 7, 8

Einige Additonsversuche im präparativen Maßstab von Verbindungen 1c, 1d, 1e, 2a und 2e (s. Formelübersicht) habe ich mit den Vinylaminoboranen 6a, (Z/E)-$6b_2$ und 6c durchgeführt.

Nach 2 Wochen Stehn bei Raumtemperatur hatte ein 1 : 2,5-Gemisch von (Z/E)-$6b_2$ und Ameisensäureethylester (1e) nicht reagiert. Auch nach 30 Stunden bei 60 - 70 °C konnte ich neben wenig nichtdestillierbarem Produkt noch ca. 90 % Ausgangsprodukt wiedergewinnen. Ein Additionsprodukt konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Ähnlich verhielt sich die Mischung von $6b_2$ und 2e. Demgegenüber lieferte Pivalaldehyd (1c) mit 6a bzw. $6b_2$ nach 2 Wochen Stehen bei Raumtemperatur die Verbindung 15d bzw. 15e (Gl. 40a). Hier hat offensichtlich im Anschluß an die Addition (Gl. 40a) unmittelbar eine Abspaltung von Diethyl-(hydroxy)-boran zu den Produkten 15d und 15e stattgefunden. Das Zwischenprodukt konnte ich zumindest als solches weder abfangen noch nachweisen. Bei -10 °C in Hexanlösung gelang es mir jedoch, die gesuchte, intermediär auftretende Additionsverbindung mit Ethyldiboran zu hydroborieren. Das Massenspektrum des entstandenen Produkts deutet auf 10e hin (Gl. 40b).

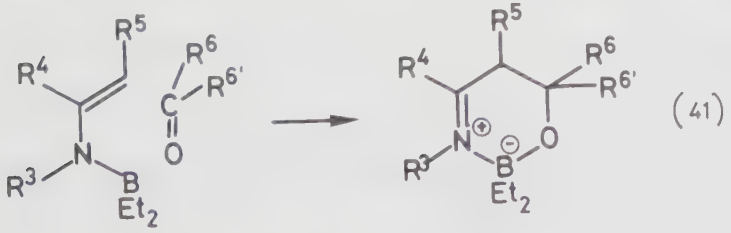


Die präparativen Versuche zur Addition von Vinylaminoboranen an Aceton (2a) bzw. an Benzaldehyd (1d) waren erfolgreicher, denn es gelang mir dabei meist kristalline Additionsverbindungen zu erhalten (Abschnitt 4.3).

4.3. Darstellung von 2-Diethylboryloxy-iminen 7 bzw. 8 durch Addition der Vinylaminoborane 6a - c an Benzaldehyd und Aceton

In diesem Abschnitt werden zuerst die präparativen Versuche zur Darstellung der kristallinen Verbindungen 7 und 8 behandelt (4.3.1. und 4.3.2.). Anschließend erfolgt eine Diskussion über einen möglichen Reaktionsmechanismus dieser Addition (4.3.3.). Die spektroskopischen und analytischen Daten der Verbindung 7 und 8 werden im Abschnitt 4.3.4. behandelt sowie im Abschnitt 4.3.5. die bei dieser Addition auftretenden Folgereaktionen nach Gleichung (42 und 43).

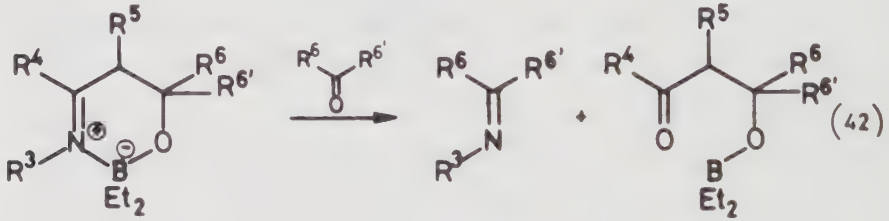
Durch Addition von 6a, (Z/E)-$6b_2$ und 6c an Benzaldehyd erhielt ich 7a, erythro-$7b_2$ und 7c in Ausbeuten variierend von 49 bis 97 %. Außerdem erhielt ich durch Addition von (Z/E)-$6b_2$ an Aceton $8b_2$ in 36 % Ausbeute (Gl. 41).



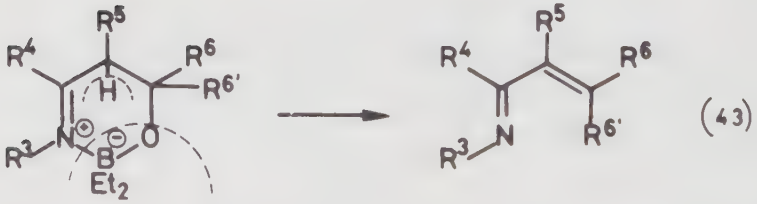
6 7 , 8 (41)

			Ausbeute %
7a:	$R^3 = CH(CH_3)_2$,	$R^4 = CH_3$, $R^5 = R^6 = H$, $R^{6'} = Ø$	52
erythro-$7b_2$:	$R^3 = CH(CH_3)_2$,	$R^4 = R^5 = CH_3$, $R^6 = H$, $R^{6'} = Ø$	49
7c:	R^3 = Cyclohexyl,	$\{R^4 - R^5 = -(CH_2)_4-\}$	97
$8b_2$:	$R^3 = CH(CH_3)_2$,	$R^4 = R^5 = R^6 = R^{6'} = CH_3$	36

Wegen des Auftretens der Folgereaktionen (Gl. 42 und 43) sind die Ausbeuten im Falle von 7a niedrig. Bei $7b_2$ entsteht aus $6b_2$ auch das threo-Isomer, das hauptsächlich gemäß Gleichung 42 weiterreagiert (Abschnitt 4.3.5.).



6 4 9



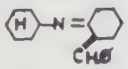
6 15

Bei der Darstellung von $8b_2$ bei Raumtemperatur ist der Umsatz 60 %. Bei höheren Temperaturen treten die Folgereaktionen nach Gl. 42 und 43 in verstärktem Maße auf.

4.3.1. Addition von Vinylaminoboranen 6a, $6b_2$ und 6c an Benzaldehyd

6a, (Z/E)-$6b_2$ und 6c reagieren glatt mit Benzaldehyd. Zur Beschränkung der Folgereaktion (42) hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Benzaldehyd im äquimolaren Verhältnis einzusetzen. Bei der Darstellung von $7b_2$ und 7c ist Folgereaktion (43) unterhalb von ca. 15 °C nicht nachzuweisen; bei der Darstellung von 7a tritt diese Reaktion schon bei 0 °C auf.

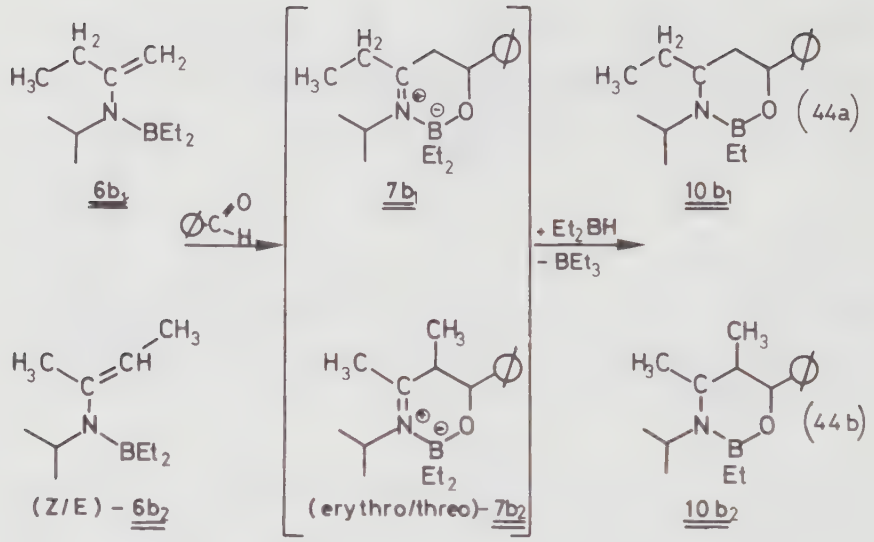
Nach einigen Wochen Stehen eines (1 : 1)-Gemisches aus 6c und Benzaldehyd ist 15c in der Mischung nachzuweisen.



15c

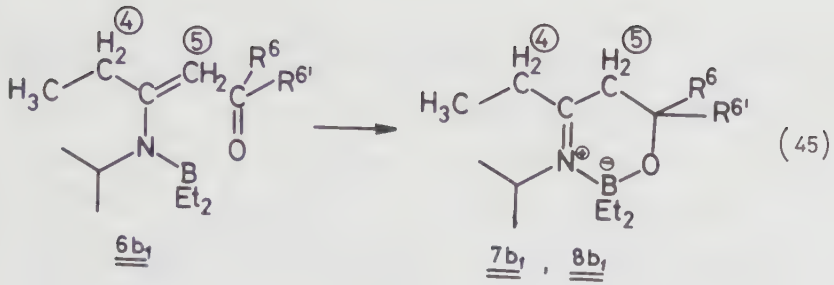
Nach 5 Stunden Erhitzen eines äquimolaren Gemisches aus Benzaldehyd und (Z/E)-$6b_2$ auf 150 °C hat sich $6b_2$ hauptsächlich 15b [$(CH_3)_2CHN=C(CH_3)CH=CH\emptyset$] gebildet.

Die reinen, farblosen, kristallinen 7a, erythro-$7b_2$ und 7c können bei Raumtemperatur unter Schutzgas monatelang unverändert aufbewahrt werden. Das bisher nur im Gemisch erhaltene, möglicherweise flüssige threo-$7b_2$ verändert sich dagegen schon bei 0 °C innerhalb 0.5 Stunden. Bei -30 °C ist es einige Stunden haltbar. Aus einem (Z/E)-$6b_2$-Gemisch (Z) : (E) = 55 : 45 in CCl_4-Lösung konnte ich erythro- und threo-$7b_2$ im Verhältnis 60 : 40 darstellen. Auch bei der Durchführung dieses Versuchs ohne Lösungsmittel entstanden erythro- und threo-Produkte im etwa 60 : 40-Verhältnis. Über den Mechanismus der Addition wird im Abschnitt 4.3.3. berichtet. Aus einem 10 : 90-Gemisch von $6b_1$ und $6b_2$ konnte ich mit Benzaldehyd ein Gemisch von 7b darstellen, das nach sofortiger reduktiver Cyclisierung mit Ethyldiboran die Verbindung $10b_1$ und $10b_2$ im Verhältnis 10 : 90 mit 82 % Ausbeute ergab (Gl. 44).



4.3.2. Nachweis der Additionsprodukte $\underline{\underline{7b}}_1$ und $\underline{\underline{8b}}_1$ aus $\underline{\underline{6b}}_1$ und Benzaldehyd bzw. Aceton

Im $\underline{\underline{6b}}$-Gemisch traten die drei Isomeren stets im ca. Verhältnis (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$: $\underline{\underline{6b}}_1$ = 50 : 40 : 10 auf. Bei der Addition dieser drei Isomeren an Benzaldehyd bzw. an Aceton erwartete ich neben $\underline{\underline{7b}}_2$ bzw. $\underline{\underline{8b}}_2$ also auch die aus $\underline{\underline{6b}}_1$ gebildeten Isomeren $\underline{\underline{7b}}_1$ bzw. $\underline{\underline{8b}}_1$ (Gl. 45).



(45)

$\underline{\underline{6b}}_1$ $\underline{\underline{7b}}_1$, $\underline{\underline{8b}}_1$

$\underline{\underline{7b}}_1$: R^6 = H, $R^{6'}$ = C_6H_5

$\underline{\underline{8b}}_1$: R^6 = R^6 = $R^{6'}$ = CH_3

Für $\underline{\underline{7b}}_1$ erwartete ich charakteristische ^{1}H-NMR-Signallagen von H^4, H^5 und H^6 bei $\tau \simeq 8.0$, 5.3 und 7.7 ppm. Da jedoch an diesen Stellen auch viele Signale der beiden Isomeren erythro- und threo-$\underline{\underline{7b}}_2$ lagen (Fig. 12 Seite 63), war ein direkter Hinweis auf die Verbindung $\underline{\underline{7b}}_1$ nicht gegeben. Ich schlug deshalb einen Umweg ein, um die Verbindung $\underline{\underline{7b}}_1$ nachzuweisen, indem ich das ($\underline{\underline{7b}}_1$/$\underline{\underline{7b}}_2$)-Gemisch reduzierend cyclisierte zu $\underline{\underline{10b}}_1$ bzw. $\underline{\underline{10b}}_2$. Produkte $\underline{\underline{10b}}_1$ und $\underline{\underline{10b}}_2$ lassen sich in der GC/MS-Kombinationsanalyse nachweisen. Ähnliche Reaktionen habe ich mit einem ($\underline{\underline{8b}}_1$/$\underline{\underline{8b}}_2$)-Gemisch durchgeführt. Im einzelnen werden diese Reaktionen im Kapitel 5 besprochen.

4.3.3. Stereochemie der Addition von Vinylaminoboranen an Benzaldehyd

Für die Addition von Vinylaminoboranen ($\underline{6}$) an Benzaldehyd nehme ich an, daß der stereochemische Verlauf dieser Reaktion ähnlich ist wie bei den bereits beschriebenen Aldolreaktionen[5 - 8]: ein Mechanismus mit parallelen Ebenen von Vinylaminoboran und Benzaldehyd im Übergangszustand. Anhand des Beispiels der Addition

von (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ an Benzaldehyd werde ich diese Addition beschreiben. Es gibt hierbei vier Möglichkeiten (Fig. 8).

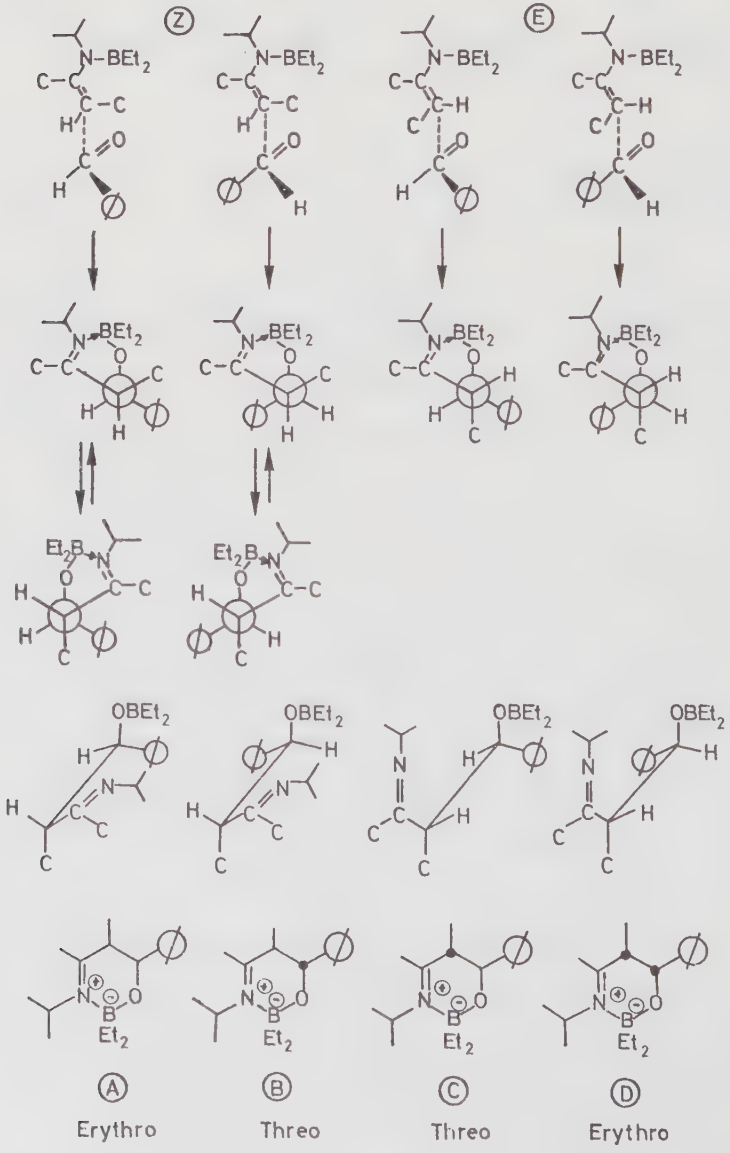


Fig. 8

Dubois untersuchte den Einfluß der Wechselwirkung zwischen Enol und Aldehyd im Übergangszustand auf die Bildung des Erythro- und Threoprodukts. Die Darstellung in Fig. 9 zeigt für die Anordnung gemäß Schema I eine geringere sterische Hinderung als im Schema II. Es muß daher angenommen werden, daß die Reaktion nach Schema I erfolgt. In Fig. 9 I entsteht also aus (E) zumindest vorwiegend die threo-Verbindung.

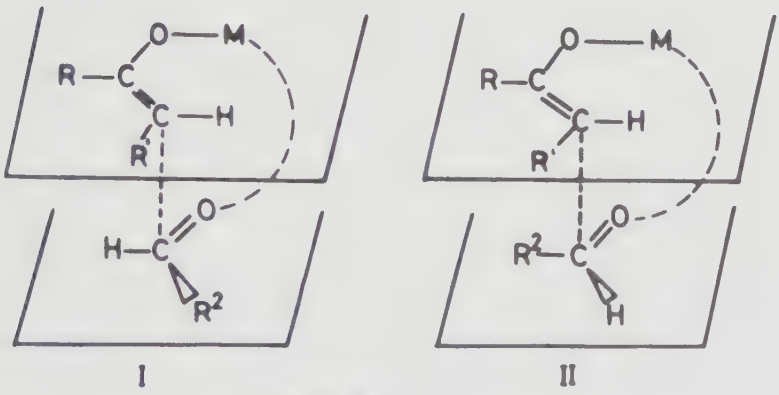


Fig. 9

Danach wäre zu erwarten (Fig. 8), daß aus (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ selektiv erythro-$\underline{7b}_2$ entsteht. In zwei Versuchen habe ich die Addition von $\underline{6b}_2$ an Benzaldehyd in CCl_4-Lösung bei 0 ^{o}C ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. In beiden Versuchen habe ich $\underline{6b}_2$ und Benzaldehyd in nahezu äquimolarem Verhältnis eingesetzt (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Änderung von (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ bei der Addition an Benzaldehyd

Versuch 1

Zeit Stunde	$\underline{\underline{6b}}_2$ (Z) : (E)	$\underline{\underline{7b}}_2$ erythro : threo
0	55 : 45	-
1	50 : 0	37 : 13
4	5 : 0	65 : 30

Versuch 2

Zeit Stunde	$\underline{\underline{6b}}_2$ (Z) : (E)	$\underline{\underline{7b}}_2$ erythro : threo
0	80 : 20	-
1	70 : 0	22 : 8
6	5 : 0	65 : 35

Bei der Reaktion des (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ und des (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ mit Benzaldehyd bilden sich jeweils sowohl erythro- als auch threo-$\underline{\underline{7b}}_2$ (vgl. Tab. 10). Für diesen Reaktionsverlauf gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Die Addition ist nahezu unselektiv, d. h. sowohl aus (E)- als auch aus (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ entstehen beide Diastereomeren $\underline{\underline{7b}}_2$, d. h. der Additionsprozeß wäre kinetisch kontrolliert.

2. Die Addition ist zwar selektiv [(Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ ⟶ erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ und (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ ⟶ threo-$\underline{\underline{7b}}_2$] , aber es folgt eine Rückspaltung, wobei sowohl aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ als auch aus threo-$\underline{\underline{7b}}_2$ beide Isomeren (Z)- und (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ entstehen (Fig. 10). Das Isomerenverhält-

verhältnis (erythro/threo)-$\underline{\underline{7b}}_2$im von mir isolierten Produkt sollte also dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen.

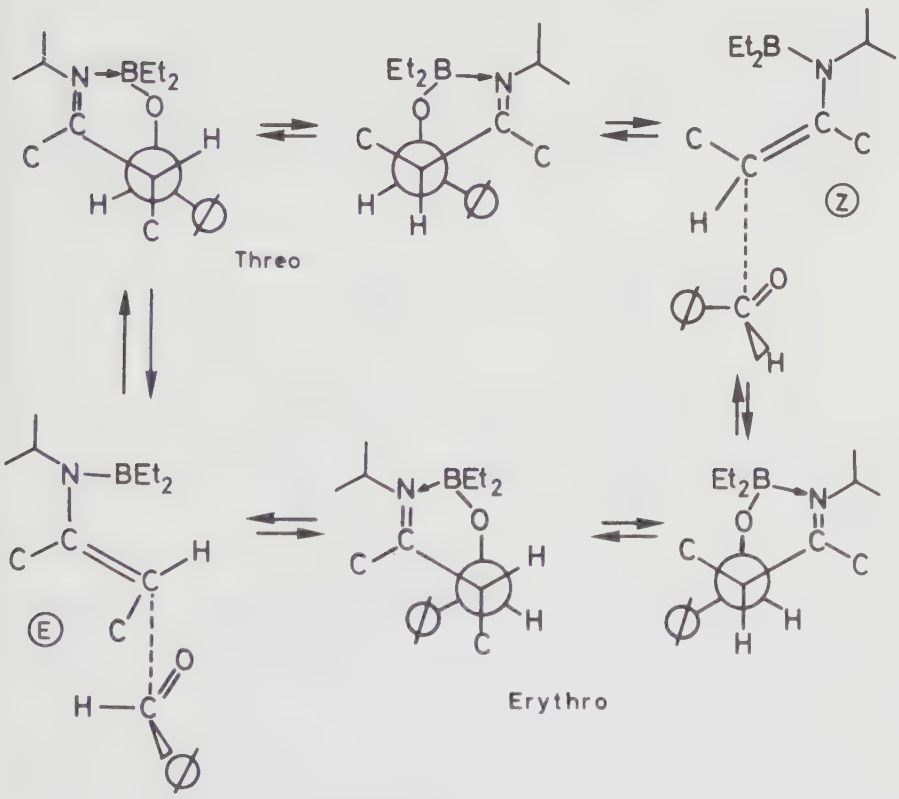
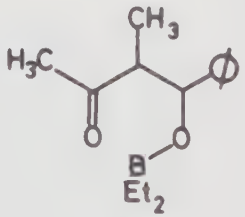
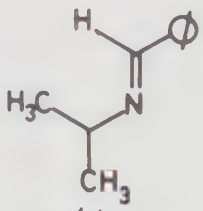


Fig.10

Um diese Aussagen zu überprüfen, ließ ich eine Lösung von reinem erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ in CCl_4 einige Wochen bei Raumtemperatur stehen. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Lösung, das nach 5 Wochen aufgenommen wurde, zeigte keine Veränderung des erythro-Isomers. In einem Zweiten Versuch habe ich $\underline{\underline{7b}}_2$ (erythro : threo = 60 : 40) bei 0 °C dargestellt und das Gemisch 3 Tage bei Raumtemperatur stehen lassen. Es zeigte sich, daß das threo-Isomer verschwunden war nicht aber das erythro-Isomer. Im Gemisch konnte ich aber $\underline{\underline{4d}}$ und $\underline{\underline{9b}}_2$ nachweisen (^{1}H-NMR):



$\underline{\underline{9b}}_2$



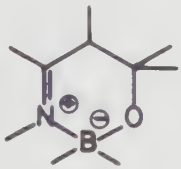
$\underline{\underline{4d}}$

Ähnliches beobachtete ich, als ich ein (erythro/threo)-$\underline{\underline{7b}}_2$-Gemisch in CCl_4 bei 0 °C darstellte und die Lösung bei Raumtemperatur stehen ließ.

In einem (1 : 1)-Gemisch von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ und Benzaldehyd in Pentan, das eine Woche bei Raumtemperatur gestanden hat, konnte ich keine $\underline{\underline{7b}}_2$ oder Ausgangsverbindung ($\underline{\underline{6b}}_2$) nachweisen (^{1}H-NMR). Stattdessen waren die Hauptanteile dieses Gemisches $\underline{\underline{4d}}$ und $\underline{\underline{9b}}_2$, über deren Bildung ich im Abschnitt 4.3.5. weiteres berichten werde. Über die beiden Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs bei der Bildung von (erythro/threo)-$\underline{\underline{7b}}_2$ (Seite 54) konnte ich also keine Aussage machen.

4.3.4. Strukturbeweis für 7 und 8 mit Hilfe von chemischen und physikalisch-chemischen Analysemethoden

Aus der kryoskopischen Molgewichtsbestimmung konnte ich schließen, daß die 2-Diethylboryloxyimine 7 und 8 Monomere sind. Aufgrund des ^{11}B-NMR-Spektrums (vgl. 4.3.4.1.) mit ^{11}B-Signallagen bei δ = 6.6 - 7.1 bzw. 4.5 ppm enthalten 7 und 8 (s. Formelübersicht) vierbindige Bor-Atome. Damit muß diesen Verbindungen eine intramolekulare Chelatstruktur zukommen:

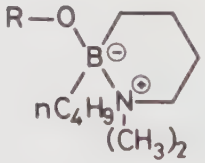


In den IR-Spektren dieser Verbindung (vgl. 4.3.4.2) ist die C=N-Absorptionsbande bei ν = 1645 - 1652 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Im Massenspektrum (vgl. 4.3.4.3) werden keine Molelülpeaks von Dimeren gefunden. Die Molekülpeaks der Verbindungen 7a, $7b_2$ und 7c zeigen hohe, der von $8b_2$ dagegen nur geringe Intensität.

Besonders aussagekräftig waren die ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. 4.3.4.4). Aufgrund der Gesamtspektren sowie der verschiedenen Schlüsselsignale und Kopplungskonstanten konnte eine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden. Die chemischen Analysen (vgl. 8.4.6) wie C, H, B sowie B_C-Werte und die Hydridzahlen ergänzen die Identifizierung der 2-Diethylboryloxyimine.

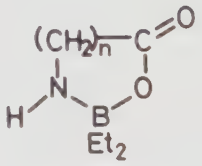
4.3.4.1 ^{11}B-NMR-Spektren der 7 und 8

Die ^{11}B-NMR-Spektren der Verbindungen 7 und 8 zeigen ein Signal bei δ = +4.5 bis +7.1 ppm (Tabelle 11) mit $\delta > 0$ für Entschirmung. Die früher dargestellten Verbindungen 17[37] und 18[38] des gleichen Typs zeigen ^{11}B-Signale bei 4 bis 10.2 ppm, so daß hier eine sichere Zuordnung für ein N-B-O-System mit vierbindiges Bor getroffen werden kann.



17

δ = 7.3 - 10.2 ppm



18

n = 1 : δ = +9 ppm
n = 2 : δ = +4 ppm

4.3.4.2 C=N-Valenzschwingungen im IR-Spektrum

Die Spektren der Verbindungen 7 und 8 wurden als KBr-Pastillen aufgenommen (Tabelle 11). Es wurden bei etwa 1310 - 1380 cm^{-1} keine Banden der B-O-Valenzschwingung gefunden. Bellamy[39] berichtet, daß die B-O-Bande in diesem Bereich verschwindet, wenn ein N-Atom an dem Boratom koordiniert ist. Das Auftreten von Absorptionsbanden zwischen 1645 - 1652 cm^{-1} ist charakteristisch für die C=N-Bindungen. Williams und Fleming[40] fanden für $\nu_{C=N}$ die Werte 1640 - 1690 cm^{-1}.

Tabelle 11

Verbindung	Mol.-Gew.		^{11}B-NMR-Spektrum			IR
	ber.	gef.	Signal [ppm]	Hwb [HZ]	Lösungsmittel (20% Lsg.)	C=N-Signal [cm^{-1}]
$\underline{\underline{7a}}$	273	276	6.6 *	150	CH_3CN	1652
$\underline{\underline{7b}}_2$	287	302	6.6	110	CH_3CN	1645
$\underline{\underline{7c}}$	353	348	7.1	200	THF	1645
$\underline{\underline{8b}}_2$	239	235	4.5	60	CH_3CN	1650

* bedeutet links vom externen Standard Et_2OBF_3

4.3.4.3 Ergebnisse der massenspektrometrischen Analysen

Im Massenspektrum treten die Molekülpeaks der vier Verbindungen $\underline{\underline{7a}}$, $\underline{\underline{7b}}_2$, $\underline{\underline{7c}}$ und $\underline{\underline{8b}}_2$ auf. Die Fragmentierungen dieser Verbindungen sind ähnlich (Tabelle 12). Alle vier zeigen einen stärkeren Peak (M -85) und [M -($OBEt_2$)] entsprechend. Weitere charakteristische Fragmente bei den vier Verbindungen entsprechen (M -29), (M - Etylgruppe von Boratom) und - mit Ausnahme von $\underline{\underline{7c}}$ - (M -15).

Tabelle 12 Charakteristische Massen m/e

Verbindung	Molekülpeak	M - Me	M - El	M -$OBEt_2$		Weitere Massen	
7a	273 (B_1) [17]	258 (B_1) [2]	244 (B_1) [12]	188 [100]	84 [25]	42 [73]	
$7b_2$	287 (B_1) [11]	272 (B_1) [38]	258 (B_1) [9]	202 [100]	84 [61]	42 [155]	
7c	353 (B_1) [13]	-	324 (B_1) [14]	268 [100]	178 [17]	91 [32]	
$8b_2$	239 (B_1) [0.1]	224 (B_1) [3]	210 (B_1) [57]	154 [100]	113 [130]	84 [62]	42 [264]

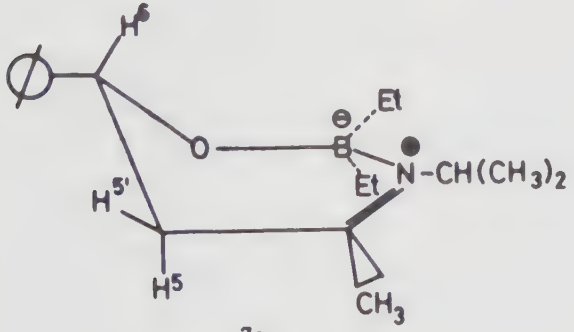
[ ] = rel. Int. bezogen auf (M minus 85) = 100 %

4.3.4.4 Charakterisierung von 7 und 8 mit Hilfe ihrer ^{1}H-NMR-Spektren

Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren ließen sich die Strukturen der Verbindungen 7 und 8 eindeutig beweisen. Für die Charakterisierung standen mir im einzelnen die ^{1}H-NMR-Spektren (60 und 100 MHz) von 7a, erythro-$7b_2$, von $7b_2$-Gemischen in verschiedenem (erythro-threo)-Verhältnis sowie von 7c und $8b_2$ zur Verfügung. 7a und $8b_2$ sind äquimolare Gemische der beiden Enantiomeren, die man ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden kann. Die Verbindungen $7b_2$ und 7c mit asymmetrischen C-Atomen bestehen im Prinzip aus jeweils vier Isomeren, von denen man nur die beiden Diastereomeren im ^{1}H-NMR-Spektrum unterscheiden kann.

4.3.4.4.1 ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 7a

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 7a (Fig. 11) erkennt man die Signale der Protonen H^5, $H^{5'}$ und H^6 bei τ = 4.35 und 7.71 ppm. Die beiden Dubletts der Protonen H^5 und $H^{5'}$ fallen teilweise übereinander. Mit Hilfe ihrer Kopplungen mit Proton H^6 sind diese beiden Protonen eindeutig zuzuordnen. Für vicinale Protonen in sechsgliedrigen Ringsystemen wurden folgende Kopplungskonstanten (J) gefunden[40]: Für axial-äquatoriale oder diäquatoriale Orientierung der Protonen: $1 < J < 7$; für diaxiale Orientierung: $8 < J < 14$. Bei 7a besteht die größte Kopplung ($J_{5,6}$ = 8.5 Hz) zwischen den diaxialen Protonen H^5 und H^6.



7a

Die gefundene Kopplungskonstante $J_{5',6}$ = 4.8 Hz ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur[40].

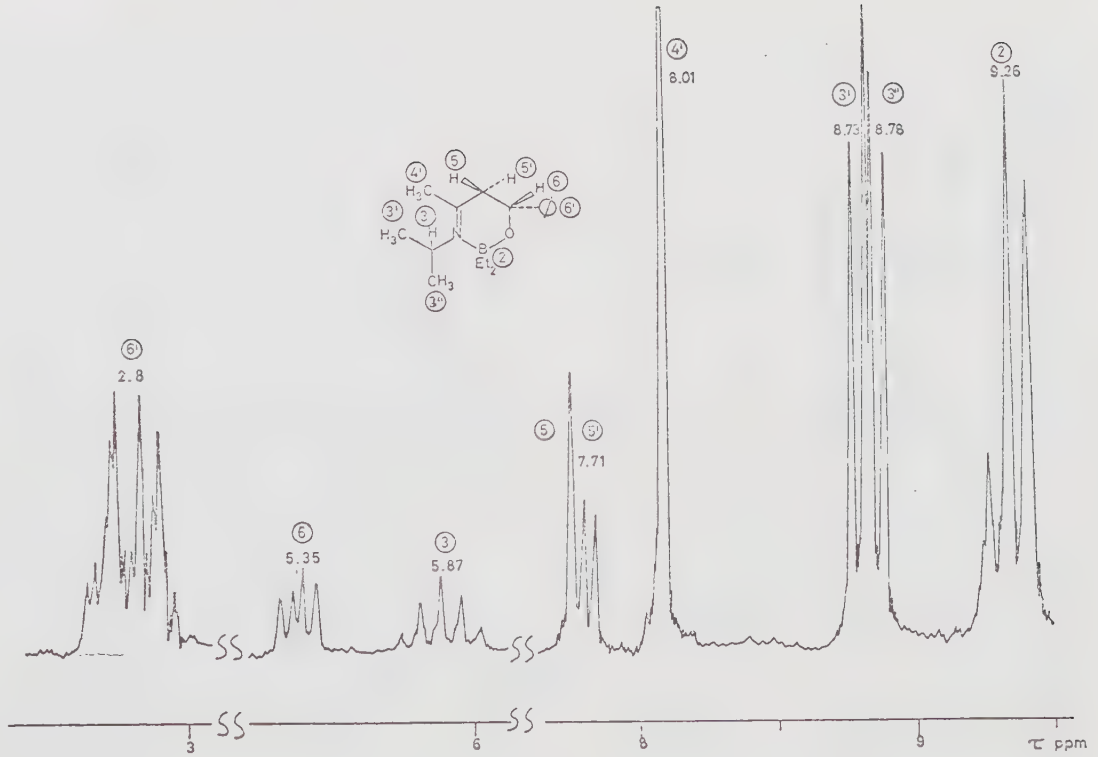


Fig. 11 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) von 7a

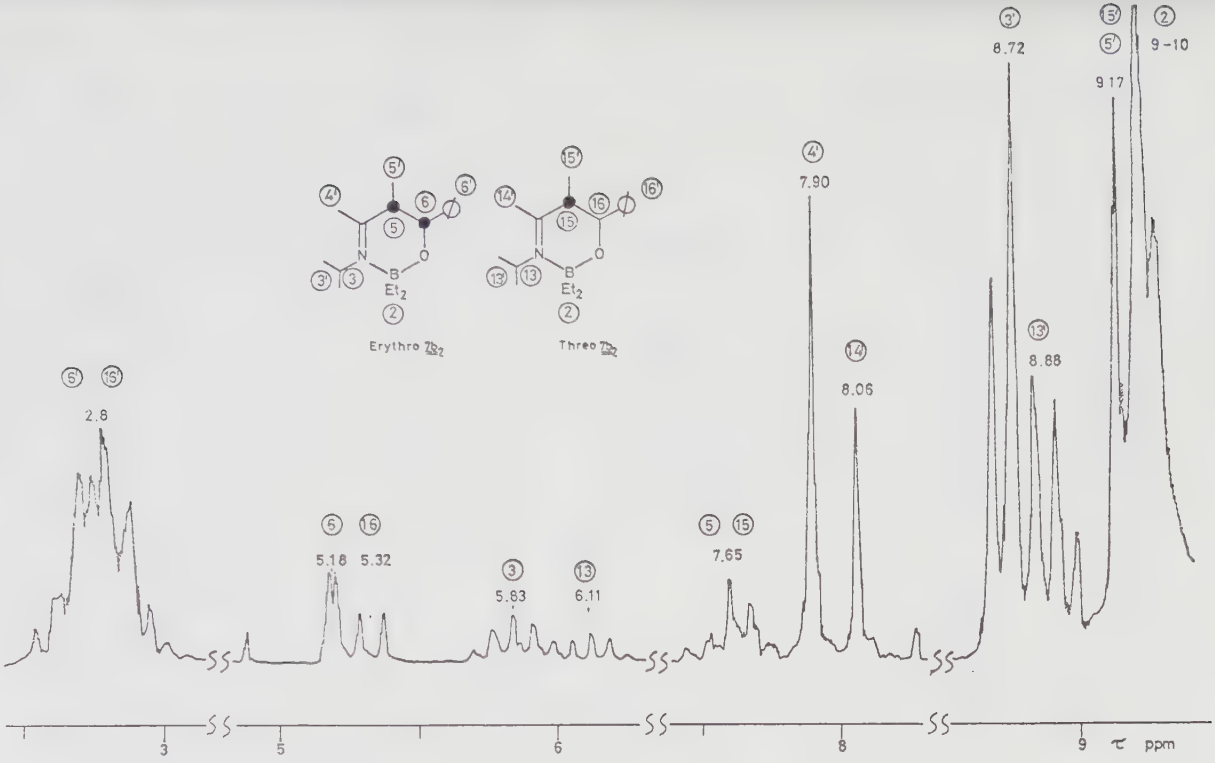


Fig. 12 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, 30 % CCl_4) der erythro/threo-Mischung (Verh. erythro : threo = 65 : 35) von $\underline{7b}_2$

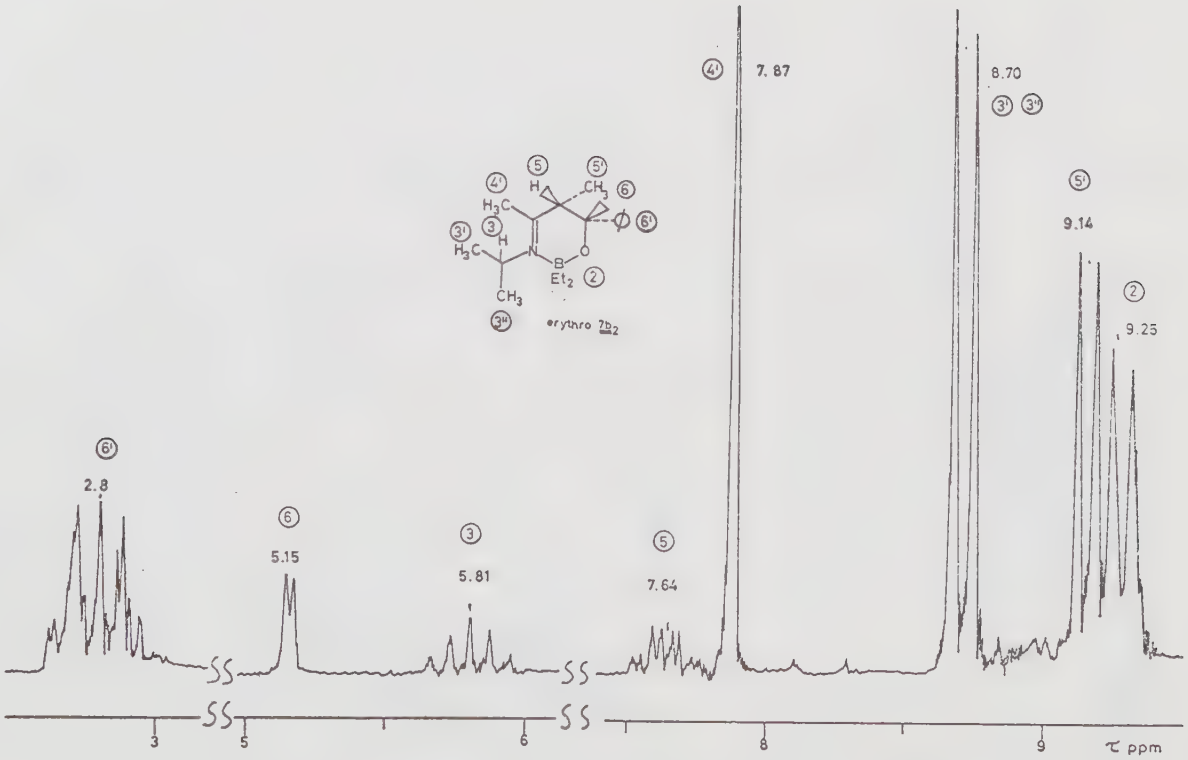
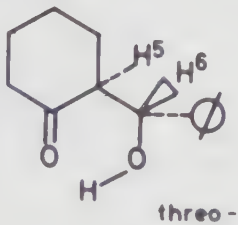


Fig. 13 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, 30 % CCl_4) von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$

4.3.4.4.2 ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung $\underline{\underline{7b}}_2$

$\underline{\underline{7b}}_2$ liegt als ein Gemisch von erythro- und threo-Form vor. Fig. 12 zeigt ein ^{1}H-NMR-Spektrum dieser beiden Diasteroisomeren und Fig. 13 das Spektrum von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$. Die Zuordnung dieser beiden Isomeren konnte ich mit Hilfe der Literatur[41] und des Spektrums der Verbindung $\underline{7a}$ finden. Entscheidend dabei war die Größe der beiden Kopplungskonstanten von Proton H^6 bzw. H^{16} mit Proton H^5 bzw. H^{15}. Basselier Stiles und Mitarbeiter[41] fanden für die Verbindungen wie $\underline{\underline{16b}}$, daß die Kopplungskonstante J zwischen



threo-$\underline{\underline{16b}}$

H^5 und H^6 des threo-Isomeren (mit single-trans-stehende Protonen H^5 und H^6) größer ist als die des erythro-Isomeren. Für die threo-Form fanden sie eine Kopplungskonstante $J_{5,6}$ = 8 bis 9 Hz; für die erythro-Form $J_{5,6}$ = 2.5 bis 4.5 Hz. Von den vier Newman-Projektionen von Verbindungen $\underline{\underline{7b}}_2$ (vgl. Fig. 8 und 14) ist nur beim ersten threo-Konformeren ein single-trans-Anordnung der beiden Protonen H^5 und H^6 zu sehen (größte Kopplungskonstante). Alle anderen Konformeren weisen einen gauche-Stand für die beiden Wasserstoffatome auf (Fig. 14). Im ^{1}H-NMR-Spektrum der Isomeren $\underline{\underline{7b}}_2$ (Fig. 12 und 13) hat das Dublett beim erythro-Isomer eine Kopplungskonstante $J_{5,6}$ = 2.5 Hz und beim threo-Isomer solche mit $J_{15,16}$ = 9.0 Hz (Tab. 14).

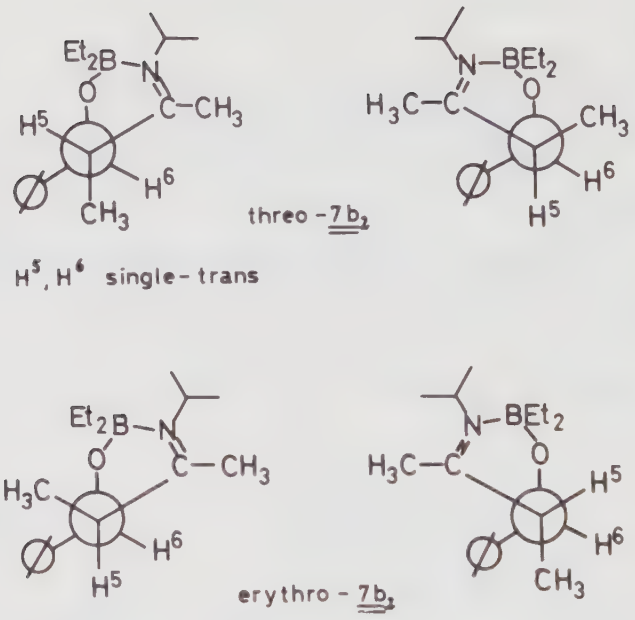
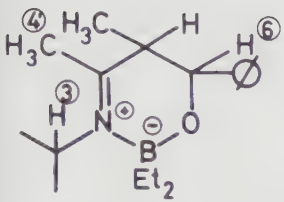


Fig. 14

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung 16b (Seite 65) wurde für H^{6} beim erythro-Isomeren ein kleinerer τ-Wert als beim threo-Isomeren gefunden[41]. Die Spektren wurden in $CDCl_4$-Lösung aufgenommen, aber in welcher Konzentration wurde nicht berichtet. Ich habe verschieden konzentrierte CCl_4-Lösungen von Gemischen der (erythro/threo)-$7b_2$ gemessen. Tabelle 13 gibt u. a. die Signallagen von H^{6} und H^{16} (erythro bzw. threo vgl. Fig. 12) im ^{1}H-NMR-Spektrum an. Im Einklang mit den Ergebnissen von Stiles[41] lag das Schlüsselsignal von erythro-$7b_2$ bei einem tieferen τ-Wert als das von threo-$7b_2$. Nur in großer Verdünnung fielen die Signale der H^{6} und H^{16} aufeinander.

Tabelle 13

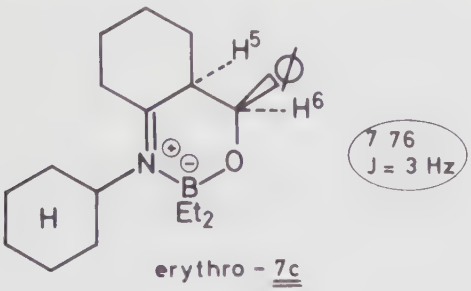


τ-Werte [ppm] charakteristischer Protonen von Verbindung $\underline{\underline{7b}}_2$ (erythro : 3, 4' und 6 bzw. threo : 13, 14' und 16) in verschiedenen Konzentrationen in CCl_4, erythro : threo 65 : 35.

% $\underline{\underline{7b}}_2$ in CCl_4	6	16	3	13	4'	14'
10	5.15	5.15	5.80	6.20	7.85	8.08
50	5.15	5.32	5.83	6.11	7.90	8.06
90	5.18	5.55	5.87	5.92	8.00	8.09

Diesen starken Lösungsmitteleffekt, den praktisch nur die threo-Form von $\underline{\underline{7b}}_2$ beeinflußt, habe ich nicht erklären können.

4.3.4.4.3 ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung $\underline{\underline{7c}}$



erythro - $\underline{\underline{7c}}$

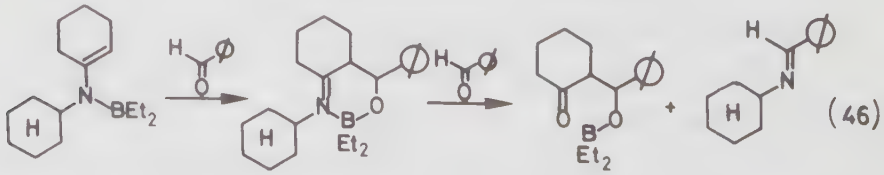
Von Verbindung $\underline{\underline{7c}}$ wurde nur einer der beiden Diastereomeren im ^{1}H-NMR-Spektrum gefunden. Die Kopplungskonstante $J_{5,6}$ = 3 Hz war ausschlaggebend für die Zuordnung zum Erythroprodukt, in dessen energieärmster Form die beiden Protonen "gauche" und nicht "anti" zueinander stehen.

Tabelle 14 τ-Werte und Kopplungskonstanten der Protonen H^5 und H^6 in Verbindung $\underline{\underline{7a}}$, $\underline{\underline{7b}}_2$ und $\underline{\underline{7c}}$ (ca. 30 % CCl_4-Lösung)

Verbindung	τ_5 ppm	τ_6 ppm	$J_{5,6}$ ppm	Stand der H^5 und H^6 zueinander
$\underline{\underline{7a}}$	7.71 7.73	5.35	4.8 8.5	gauche anti
erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$	7.65	5.15	2.5	gauche
threo-$\underline{\underline{7b}}_2$	7.61	5.49	9.0	anti
$\underline{\underline{7c}}$	7.76	5.01	3.0	gauche

4.3.5 Austauschreaktion (42) zwischen 2-Diethylboryloxy-iminen $\underline{7}$ bzw. $\underline{8}$ und Carbonylverbindungen

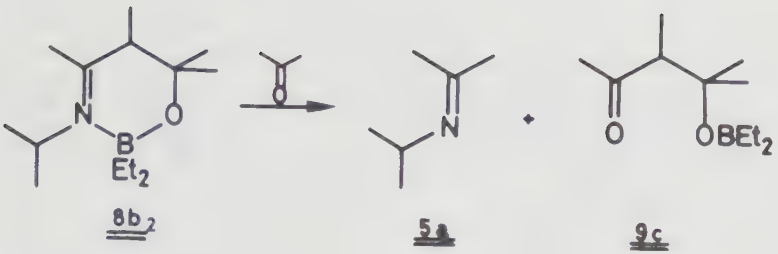
In Abschnitt 4.3.4 wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich aus $\underline{\underline{7b}}_2$ mit Benzaldehyd $\underline{\underline{9b}}_2$ und $\underline{\underline{4d}}$ bilden (Gl. 42). Eine ähnliche Austauschreaktion beobachtete ich bei der Addition von $\underline{\underline{6c}}$ an Benzaldehyd. Bei Raumtemperatur wurde im Gemisch wenig Aldimin $\underline{\underline{4e}}$ nachgewiesen, daß nach Gl 46 entstanden sein sollte:



(46)

$\underline{\underline{6c}}$ $\underline{\underline{7c}}$ $\underline{\underline{4e}}$

Nach 2 Wochen Stehen eines Gemisches von $\underline{\underline{8b}}_2$ und Aceton (1 : 10) bei 25 °C wurde kein Austausch entsprechend Gleichung (47) beobachtet, doch nach 5wöchigem Stehen bei Raumtemperatur konnte



8b2 5a 9c (47)

Verbindung 5a in kleinen Mengen im Gemisch nachgewiesen werden.

4.3.5.1 Austauschreaktion zwischen (erythro/threo)-7b2 und Benzaldehyd

Zur Deutung der Reaktionen nach Gleichungen 42, 46 und 47 habe ich äquimolare Mengen erythro-7b2 mit Benzaldehyd in CCl_4-Lösung bei Temperaturen unterhalb -10 °C reagieren lassen. Nach 2 Wochen Stehen bei -10 °C und 3 Wochen bei -30 °C war das erythro-7b2 vollkommen verschwunden. Im Gemisch konnte nur erythro-9b2 neben 4d und kein threo-9b2 nachgewiesen werden (Tabelle 15).

Bei 20 °C hatte sich ein äquimolares Gemisch aus Benzaldehyd und erythro-7b2 in Pentanlösung nach einer Woche völlig in 9b2 und 4d umgesetzt, wobei neben 70 % erythro-9b2 auch threo-9b2 zu 30 % nachzuweisen war.

Somit bildete sich aus erythro-7b2 mit Benzaldehyd bei T < -10 °C ausschließlich und bei T = 20 °C bevorzugt erythro-9b2.

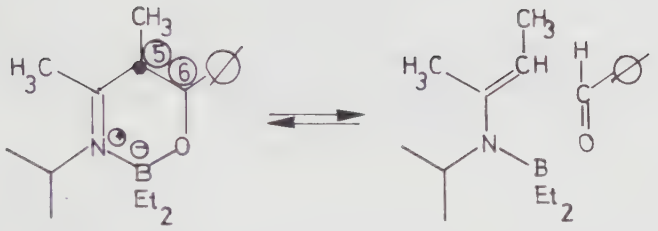
Aus einer 3 : 2-Mischung von erythro/threo-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ und Benzaldehyd ($\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$: Benzaldehyd = 1 : 1) in Pentan entstand nach 2 Tagen bei 20 - 30 °C neben $\underline{\underline{4}}\underline{\underline{d}}$ erythro/threo-$\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_2$ im Verhältnis 3 : 2, während $\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ nicht mehr nachzuweisen war.

Aus einer 3 : 2-Lösung von erythro/threo-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ in CCl_4 verschwand threo-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ nach 3 Tagen Stehen bei 20 °C vollkommen. Neben $\underline{\underline{4}}\underline{\underline{d}}$ und erythro-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ wurden aber (erythro/threo)-$\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_2$ im ca.-Verhältnis 1 : 4 (^{1}H-NMR) nachgewiesen (Tabelle 15).

Tabelle 15

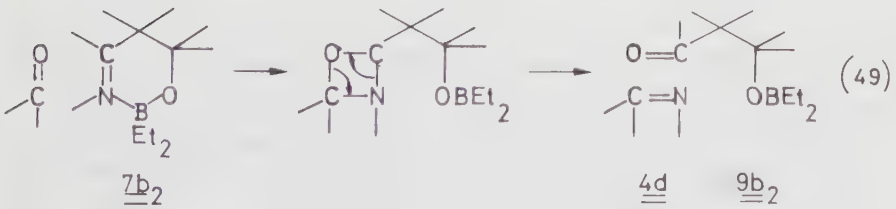
$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$					$\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_2$	
erythro	threo	Benzaldehyd	Tmp. °C	Reakt.-Zeit	erythro	threo
100	-	-	20	3 Wochen	-	-
100	0	100	-30/-10	5 Wochen	100	0
100	0	100	20	1 Woche	67	33
60	40	100	20 - 30	5 Tage	60	40
60	40	-	20	3 Tage	20	80
					+ erythro-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$	

Da das erythro-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ in Lösung stabil ist, ein (erythro/threo)-Gemisch aber nicht, muß angenommen werden, daß nur das threo-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ in Benzaldehyd und Vinylaminoboran ($\underline{\underline{6}}\underline{\underline{b}}_2$) zurückspaltet (Gl. 48).



threo-$\underline{7b}_2$ $\underline{6b}_2$ $\underline{1d}$ (48)

Der entstandene Benzaldehyd kann sich anschließend sowohl mit erythro-$\underline{7b}_2$ als auch mit threo-$\underline{7b}_2$ in einer Austauschreaktion weiter umsetzen, wobei die C^5-C^6-Bindung erhalten bleibt. Die Austauschreaktion verläuft möglicherweise über den bereits beschriebenen[42] Angriff der C=O-Bindung an die C=N-Bindung, d. h. über ein Oxazetin-Vierring zwischen einem Imin und einem Keton (Gl. 49).

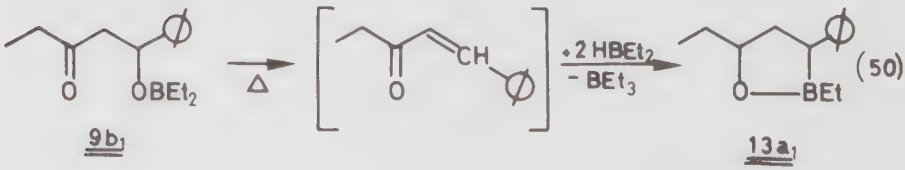


$\underline{7b}_2$ $\underline{4d}$ $\underline{9b}_2$ (49)

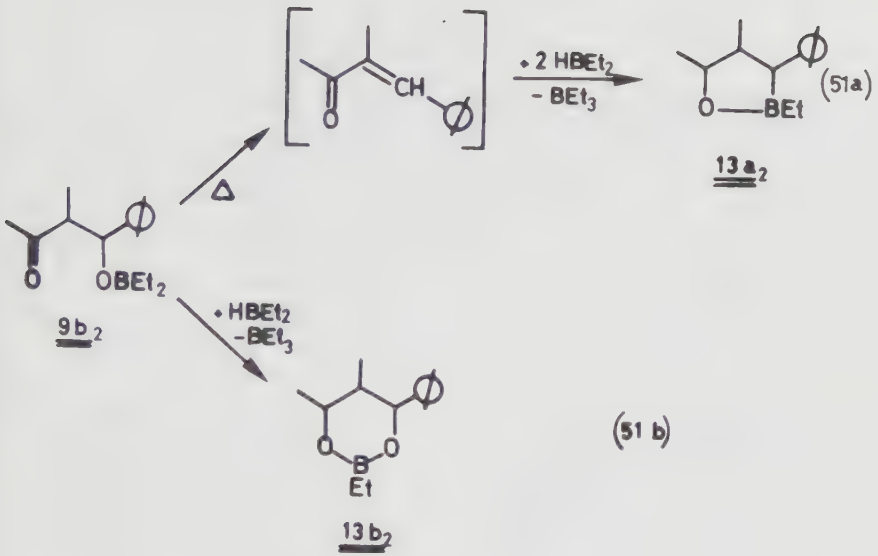
Bei allen Versuchen konnte ich das infolge der Rückspaltung (Gl. 48) entstandene Vinylaminoboran $\underline{6}$ beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches nicht mehr nachweisen. Es verblieb vielmehr ein zähflüssiger Rückstand mit offensichtlich hochmolekularen

Produkten. Der Versuch, aus (erythro/threo)-$\underline{\underline{7}}\underline{\underline{b}}_2$ die beiden Verbindungen $\underline{\underline{4}}\underline{\underline{d}}$ und $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_2$ präparativ zu gewinnen, führte zwar zu reinem $\underline{\underline{4}}\underline{\underline{d}}$, allerdings nur in etwa 16% Ausbeute. $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_2$ konnte ich aus dem Rückstand nicht abdestillieren, da bei ca. 90 °C (Bad) nur hochmolekulare Produkte entstanden.

In einem weiteren Versuch habe ich ein Gemisch von $\underline{\underline{6}}\underline{\underline{b}}_1$, (Z)-$\underline{\underline{6}}\underline{\underline{b}}_2$ und (E)-$\underline{\underline{6}}\underline{\underline{b}}_2$ im Verhältnis 10 : 50 : 40 (^{1}H-NMR) mit vierfachem Überschuß Benzaldehyd eine Woche bei Raumtemperatur stehen lassen. Nach Abdestillieren von $\underline{\underline{4}}\underline{\underline{d}}$ und Benzaldehyd habe ich den Rückstand mit Ethyldiboran (6) umgesetzt. $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_1$ und $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_2$ sollten reduktiv cyclisiert werden, da die cyclisierten Produkte besser ^{1}H-NMR-spektroskopisch analysiert werden können. Die Analyse (^{1}H-NMR, MS/GC-Kombinationsanalyse) ergab, daß etwa 80 % der berechneten Menge an $\underline{\underline{4}}\underline{\underline{d}}$ entstanden waren. Außerdem ließen sich 15 % 1,2-Oxaborolane ($\underline{\underline{13}}\underline{\underline{a}}$) und 45 % 1,3,2-Dioxaborinane ($\underline{\underline{13}}\underline{\underline{b}}_2$) nachweisen, die aus $\underline{\underline{9}}\underline{\underline{b}}_2$ entstanden waren (Gl. 50, 51).



$\underline{\underline{9b}}_1$ $\underline{\underline{13a}}_1$ (50)



4.3.5.2 Nachweis der Verbindungen $\underline{\underline{4d}}$, $\underline{\underline{9b}}_2$ und $\underline{\underline{13}}$ mit Hilfe der GC/MS-Kombinationsanalyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Fig. 15 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum eines Gemisches aus $\underline{\underline{4d}}$ und $\underline{\underline{9b}}_2$ im ungefähren Verhältnis $\underline{\underline{4d}}$: erythro-$\underline{\underline{9b}}_2$: threo-$\underline{\underline{9b}}_2$ = 70 : 20 : 10. $\underline{\underline{4d}}$ ist mit den Signalen bei τ= 1.83, 6.57 und 8.80 ppm deutlich zu erkennen. Die Zuordnung der Isomeren erythro- und threo-$\underline{\underline{9b}}_2$ konnte ich mit Hilfe der bereits beschriebenen Spektren von $\underline{\underline{7b}}_2$ (Abschnitt 4.3.4.4.2) finden. Die Protonen H^6 bzw. H^{16} zeigen charakteristische Signallagen (Fig. 15). In Analogie mit dem

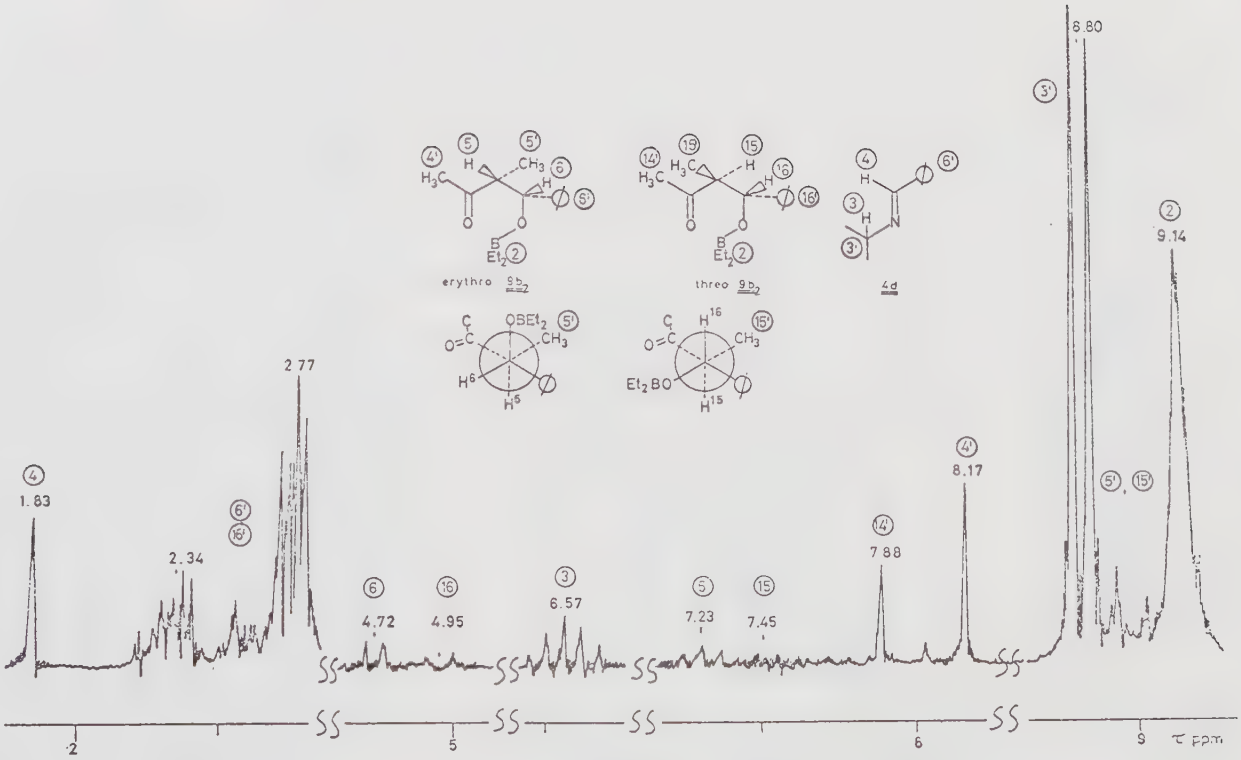


Fig. 15 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz) der Mischung aus 4d und $9b_2$ (Verh. 4d : crythro-$9b_2$: threo-$9b_2$ = 70 : 20 : 10

Spektrum von $\underline{\underline{7b}}_2$ (Fig. 12) erscheint das erythro-Signal von Proton H^6 bei niedrigerem τ-Wert und hat das threo-Signal, aufgrund des single-trans-Standes der beiden Protonen H^{15} und H^{16}, die größere Kopplungskonstante. Das Signal der Protonen der Methylgruppe $CH_3{}^{4'}$ lag für die erythro-Verbindung bei höherem Feld als für die threo-Verbindung. Bei Verbindung $\underline{\underline{7b}}_2$ waren die Signallagen für die entsprechenden CH_3-Gruppen umgekehrt (vgl. $CH_3{}^{4'}$ und $CH_3{}^{14'}$ in Fig. 12 und 15). Ein Beispiel derartiger Umkehrung wurde in der Literatur nicht gefunden.

Die vier Diastereomeren A, B, C und D des Dioxaborinans $\underline{\underline{13b}}_2$ (Fig. 16) konnten mit Hilfe der GC/MS-Kombinationsanalyse getrennt bzw. nachgewiesen und durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden.

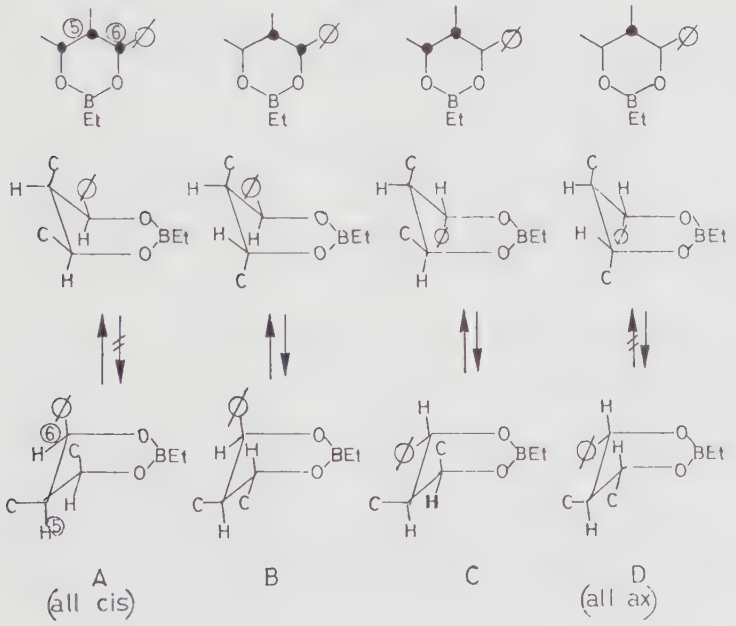


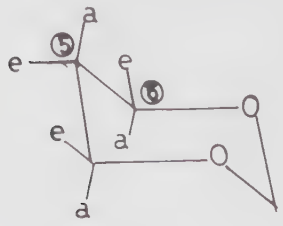
Fig.16

Die Isomeren A bis D werden im Verhältnis 46.5 : 12.5 : 25 : 16 gefunden. Die genaue Zuordnung wird aus den Kopplungskonstanten $J_{6,5}$ von H^6 mit H^5 (Fig. 16 und 17) anhand von Vergleichsspektren[43] und von Literaturwerten[44] gefunden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Fig. 17) sind die charakteristischen Dubletts für Proton H^6 bei τ = 4.93, 5.05, 5.37 und 5.70 zu sehen. Die beiden Signale für Proton H^{6d} bei τ = 5.65 und 5.75 konnten mit Hilfe eines 60 MHz-Spektrums bestimmt werden. In Tabelle 16 werden diese 4 Isomeren mit ihrem %-Anteil im Gemisch und Kopplungskonstanten $J_{6,5}$ angegeben.

Tabelle 16

Isomer	Peak-Anteil im Gemisch		$\tau(H^6)$	$J_{6,5}$
	GC	in %	[ppm]	
a	32.4	46.5	4.93	2.8
b	8.7	12.5	5.05	4.5
c	17.6	25	5.37	7.0
d	11.3	16	5.70	10.0

K. Pihlaya und P. Äyräs[44] geben folgende Werte für die Kopplungskonstanten $J_{6,5}$ der 4,5,6-Trimethyl-1,3-dioxane an:



$J_{6e\ 5e}$ = 1.1 Hz

$J_{6e\ 5a}$ = 5.4 Hz

$J_{6a\ 5e}$ = 2.2 - 2.3 Hz

$J_{6a\ 5a}$ = 9.3 - 10.0 Hz

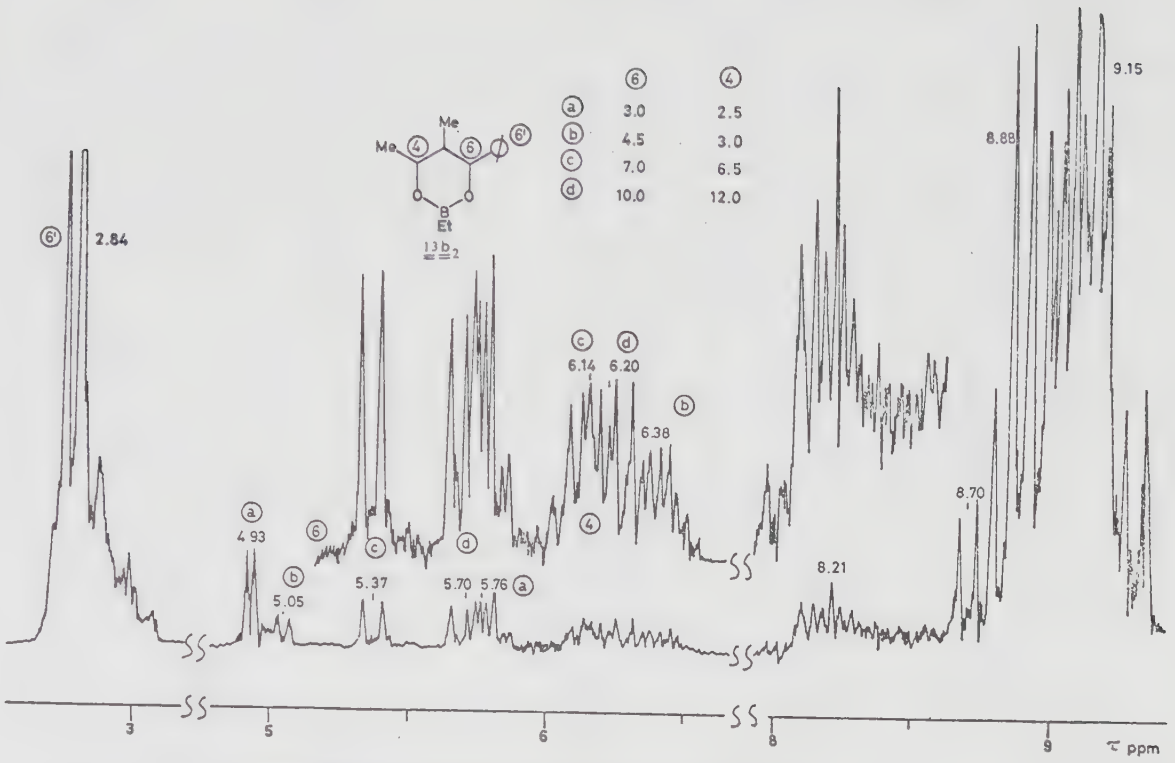


Fig. 17 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz) der Mischung aus 13a und $13b_2$

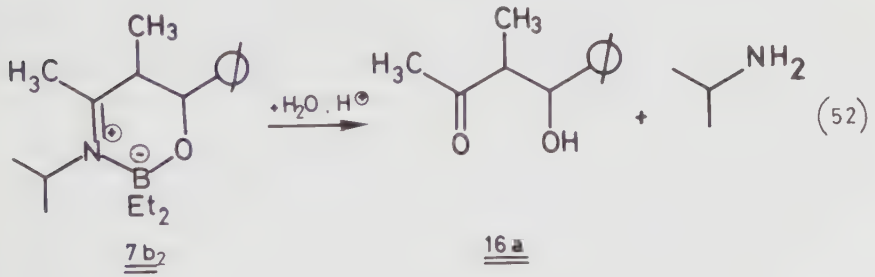
Das all-cis-Isomer liegt in konformationsfixierter Form vor mit gauche-Stand der Protonen H^6 und H^5 (Fig. 16). Die Hauptmenge im Gemisch (GC: 32.4 % bzw. ^{1}H-NMR ca. 30 %) hat ein ^{1}H-NMR-Signal des Protons H^6 bei τ = 4.93 ppm (Fig. 17) mit einer Kopplungskonstanten $J_{6,5}$ = 2.8 Hz und ist demnach das all-cis-Isomer A. Ein Vergleichsspektrum mit nur den beiden Isomeren A und C stand mir zur Verfüng[43]. Mit Hilfe dieses Spektrums war das Isomer C (GC: 17.6 %, $J_{6,5}$ = 7.0 HZ) eindeutig zuzuordnen. Das deutlich schwächere Dublett mit der Kopplungskonstanten $J_{6,5}$ = 10 Hz (GC: 11,3 %) konnte nur dem all-axial-Isomer D zugeordnet werden. Es liegt in der konformationsfixierten Form vor mit den axialen Protonen H^6 und H^5. Schließlich das schwächste Dublett bei τ= 5.05 ppm (Fig. 17 vom Isomer B (GC: 8.7 %) mit der Kopplungskonstanten $J_{6,5}$ = 4.5 Hz, die mit den bei Dioxanen gefundenen Werten gut übereinstimmt[44]. Zusammenfassend ließen sich die vier Dioxa-borinane $\underline{1}\underline{3}\underline{b}_2$ A bis D wie folgt zuordnen (Tab. 17):

Tabelle 17

Isomer	$\tau(H^6)$ [ppm]	$J_{6,5}$ [Hz]	Anteil im Gemisch (GC)	[%]	Konformation der Protonen
A (all-cis)	4.93	2.8	32.4	46.5	6a5e
B	5.05	4.5	8.7	12.5	6a5e/6e5a
C	5.37	7.0	17.6	25	6a5a/6e5e
D (all-axial)	5.70	10.0	11.3	16	6a5a

4.4. Saure Hydrolyse von $\underline{\underline{7b}}_2$

Präparativ habe ich im kleinen Maßstab erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ mit Essigsäure umgesetzt. Im Gemisch konnte ich danach das ß-Hydroxyketon $\underline{\underline{16a}}$ massenspektrometrisch und ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Erythro- und threo-Form waren nach Gl. 52 entstanden. Mit Hilfe von Vergleichsspektren der bekannten ß-Hydroxyketone[43] ließen sich die erythro- und threo-$\underline{\underline{16a}}$ einwandfrei zuordnen.



$\underline{\underline{7b}}_2$ $\underline{\underline{16a}}$ (52)

5. Die reduktive Cyclisierung der ß-Diethylboryloxyimine 7 und 8 zu 10 und 11

5.1. Einleitung

Die reduktive Cyclisierung der ß-Diethylboryloxyimine 7 und 8 habe ich aus vier verschiedenen Gründen durchgeführt:

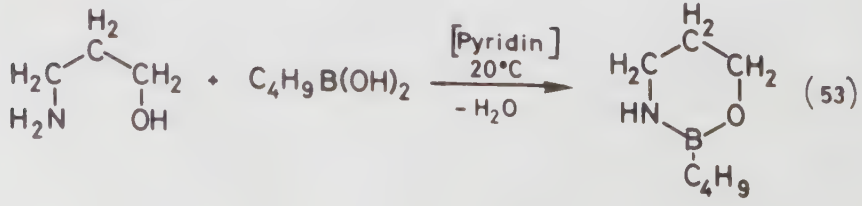
a) Zur analytischen Kennzeichnung der Verbindungstypen 7 und 8, vor allem im Hinblick auf die Reaktivität der chelatbildenden C=N-Gruppe im Vergleich zur isolierten C=N-Gruppe der Azomethine 5.

b) Aus präparativen Gründen zur Gewinnung CG-analysierbarer[45] Derivate 10 bzw. 11, da 7 und 8 thermisch für die GC-Analyse zu empfindlich waren.

c) Die Stereochemie der 10/11 sollte die strukturelle Zuordnung der 7/8 bestätigen (^{1}H-NMR).

d) Darüberhinaus sollte das Vorliegen verschiedener Regioisomere 7b durch GC/MS-Kombinationsanalyse der 10b zurückschließend überprüft werden.

Die bisher wenig beschriebenen 1,3,2-Oxazaborinane 10 sind zwar seit 1959 bekannt[46], ihre Darstellung erfolgte bisher allerdings auf einem völlig anderen Weg, nämlich aus 1,3-Hydroxyaminen und n-Butylborsäure[45] (Gl. 53).



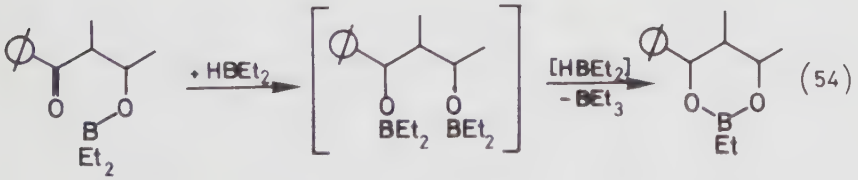
(53)

10f

Ausbeuten wurden nicht angegeben. Gaschromatographisch konnte 10f analysiert werden, seine Charakterisierung erfolgte allerdings nur durch das Massenspektrum. Die von mir geschilderte reduktive Cyclisierung der ß-Diethylboryloxy-imine 7 bzw. 8 führt in hohen Ausbeuten zu 1,3,2-Oxaborinanen 10 bzw. 11 (Tabelle 19 und 20, Seite 86 - 88)

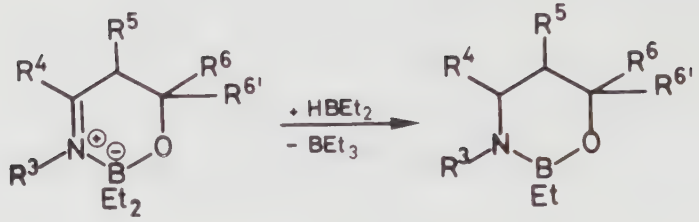
Diethylboran (6) reagiert bei 20 - 50 °C mit ß-Diethylboryloxyketonen 9 unter Addition an die C=O-Bindung (Gl. 54). Die entstehenden Bis-1,3-dialkylboryloxyalkane 20 sind unter diesen Bedingungen, d. h. in Gegenwart von BH-Verbindung, instabil und reagieren sofort unter Abspaltung von Triethylboran zu den 1,3,2-Dioxaborinanen 13b.

Derartige reduktive Cyclisierungen wurden bereits mit einer Reihe von BO-Verbindungen, und zwar von ß-Diethylboryloxyketonen 9 durchgeführt[9] (Gl. 54).



9 20 13b

Bei der zu der BO-Cyclisierung analoge Reaktion entstanden aus den ß-Diethylboryloxy-iminen die 2-Ethyl-1,3,2-oxazaborinane 10 bzw. 11 (Gl. 55).



(55)

7 bzw 8 — 10 bzw 11

7, 10 : R^6 = H, $R^{6'}$ = Ø

8, 11 : R^6 = $R^{6'}$ = CH_3

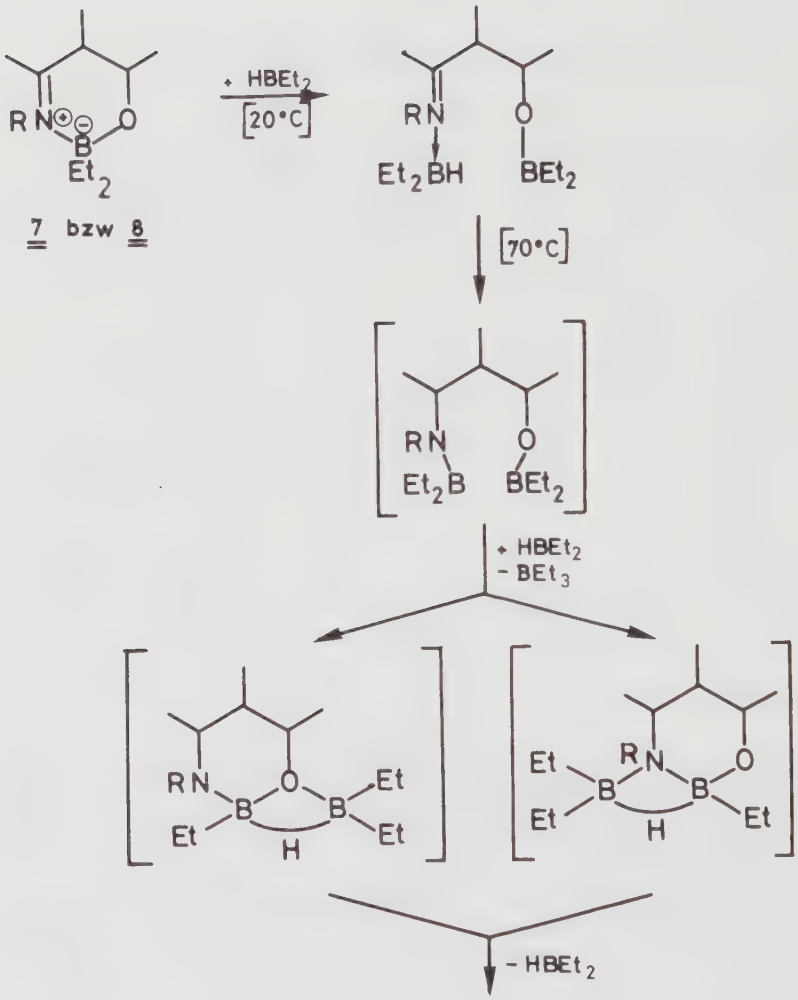
5.1.1 Bestimmung der Hydridzahl (Hz) von 7a, erythro-$7b_2$, 7c und $8b_2$ im analytischen Maßstab

Zum Vergleich der ß-Diethylboryloxy-imine 7 und 8 mit den Azomethinen 5 unter Hydroborierungsbedingungen (vgl. Abschnitt 2.2.4) setzte ich zunächst analytische Proben von 7c und $8b_2$ mit Propyldiboran (6) bei 140 °C um. Nach 1 bis 2 Stunden Erhitzen auf 130 - 140 °C stellte ich den Verbrauch an BH-Reagenz fest. Pro C=N-Bindung von 7c bzw. $8b_2$ wurde jeweils 1 BH-Äquivalent verbraucht ($Hz_{red.}$). (Tabelle 18).

Tabelle 18 Hydroborierung von ß-Diethylboryloxyiminen

Verbindung Nummer	Einwaage mmol	B-H Einwaage mmol	T_{max} °C	Reakt.-zeit Stunde	Verbrauch BH mmol	mmol BH / mmol Verb.	mmol H_2 / mmol Verb.
7a	0.54	2.42	30	16	0.42	0.68	
	0.91	6.77	40	5	0.37	0.40	
	0.73	3.24	73	16	0.63	0.88	0.10
$7b_2$	1.87	7.42	74	4.5	1.77	0.95	
	1.66	7.00	71	3	1.64	0.99	
7c	2.91	7.57	70	1.5	2.75	0.95	
	2.06	6.32	75	1.5	2.07	1.00	
	2.94	11.04	140	1	2.98	1.01	0.13
$8b_2$	1.76	5.37	70	3	1.71	0.97	
	2.53	5.27	70	3	2.73	1.00	
	3.40	6.35	140	1	3.16	0.93	0.05
	2.90	5.98	140	2	3.05	1.02	0.11

Tatsächlich ist die Hydroborierung nach 1 Stunde bei 130 - 140 °C quantitativ. Eine minimale H_2-Entwicklung (Tab. 18) weist aber bereits auf Folgereaktionen. Deshalb habe ich die Hydroborierung von 7a - c und $8b_2$ auch bei 70 - 80 °C durchgeführt. $7b_2$, 7c und $8b_2$ werden nach 1.5 - 3 Stunden bei 70 - 80 °C quantitativ hydroboriert; bei 7a bleibt der BH-Verbrauch unter 1 BH-Äquivalent, außerdem tritt hier eine minimale H_2-Entwicklung auf. Bei 30 - 60 °C bleibt der BH-Verbrauch, wie bei den Azomethinen 5 (Abschnitt 2.2.4), auch nach 16 Stunden, deutlich unter 1 BH-Äquivalent. Unter ca. 60 °C kommt es vermutlich zu einer Adduktbildung zwischen der Azomethinfunktion und dem Alkyldiboran (6). Erst ab 60 °C findet die Hydroborierung statt (vgl. Gl. 56). Dabei kommt es zusätzlich zum BH-katalysierten Ligandenaustausch unter Ringschluß zu 10 bzw. 11 (Gl. 56).



7 bzw 8

(Gleichung 56)

10 bzw 11

Bei Temperaturen oberhalb von ca. 130 °C treten vermutlich Folgereaktionen auf (Tab. 18). Der günstigste Temperaturbereich für die reduktive Cyclisierung liegt somit zwischen 70 und 100 °C. Nach diesen analytischen Testversuchen habe ich die Umwandlung von 7 ⟶ 10 bzw. 8 ⟶ 11 präparativ durchgeführt und dabei die im Abschnitt 5.2 zusammengestellten Ergebnisse erzielt.

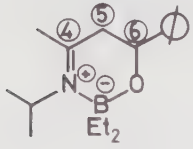
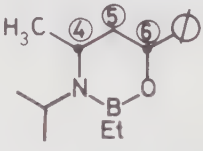
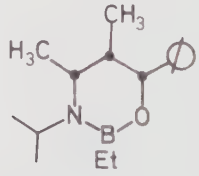
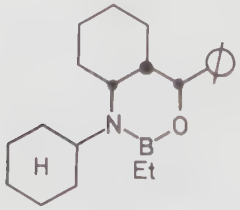
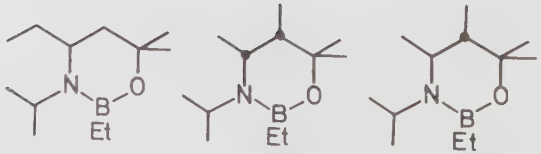
5.2 Reduktive Cyclisierung von ß-Diethylboryloxyiminen 7 und 8 zu 10 und 11 im präparativen Maßstab

5.2.1 Übersicht der dargestellten 1,3,2-Oxazaborinane

Im präparativen Maßstab habe ich bei 70 - 80 °C mit Hilfe von Ethyldiboran (6) ($HBEt_2$) nach Gleichung 38 aus 7a, erythro-$7b_2$, 7c und $8b_2$ die Verbindungen 10a , $10b_2$, 10c und $11b_2$ dargestellt (Tab. 19). Überschüssiges BH-Boran wurde jeweils vor der Aufarbeitung durch Einleiten von Ethylen in Ethylbor-Gruppen umgewandelt.

Bei der hydroborierenden Cyclisierung bildet sich ein neues chirales Zentrum C^4, weshalb man aus jeder Verbindung 7 bzw. 8 zwei Diastereomere erwarten kann. Die Reduktion der C=N-Gruppe erfolgte dabei stereoselektiv. Aus erythro-$7b_2$ entstand ein Diastereomer in vierfach größerer Menge als das all-cis-Isomer (Tab. 19). Aus 7c bzw. $8b_2$ wurde jeweils noch stereoselektiver ein Isomer gebildet. Die Ausbeuten an 10 bzw. 11 lagen dabei zwischen 58 und 96 % (Tab. 19).

Tabelle 19

β-Diethylboryl-oxyimin	10 und 11 nachgewiesene Diastereomere	Ausbeute [%]
		
7a	A 10a B	–[1,2]
erythro-7b$_2$		96
	20.7 : 79.3[3]	
	A all-cis B t.c.c.	
	10b$_2$	
erythro-7c		58[1]
	all-cis	
	10c[4]	
8b$_1$[5] + 8b$_2$		88
	3 : 92 : 5[3]	
	cis trans	
	11b$_1$ 11b$_2$	

1) Versuch in sehr kleinem Maßstab

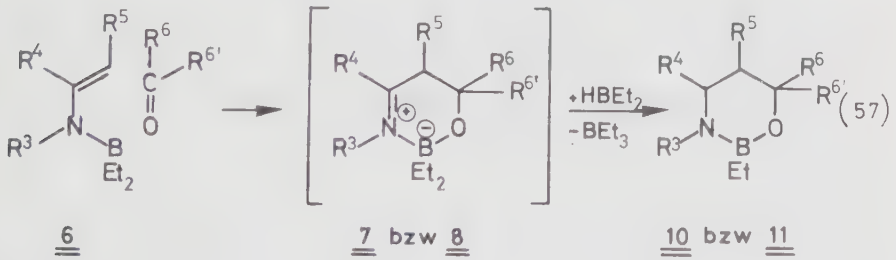
2) Laut ^{1}H-NMR: Isomerenverhältnis 3 : 2, keine Zuordnung möglich

3) Laut GC

4) Laut ^{1}H-NMR

5) Im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht nachweisbar

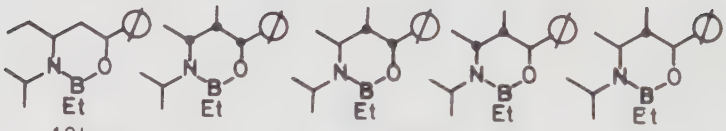
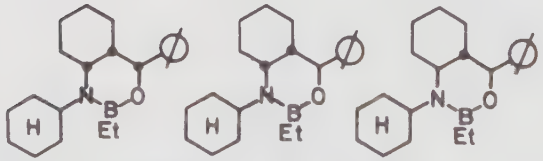
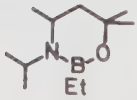
Nach diesen ersten Erkenntnissen über die Stereoselektivität der hydroborierenden Cyclisierung von 7- bzw. 8-Vertretern habe ich diese neue Methode unmittelbar an die zuvor durchgeführte Addition von 6 an Benzaldehyd auf das nicht weiter aufgearbeitete Reaktionsgemisch angewandt. Es gelang mir so, aus den Vinylaminoboranen 6b und 6c die Verbindungen 10b und 10c in bis zu 96 % Ausbeute an Isomerengemische (GC, ^{1}H-NMR) zu gewinnen (Gl. 57, Tab. 20).



6 7 bzw 8 10 bzw 11

Entsprechendes galt für 11a aus 6a und Aceton. Dabei lag die Ausbeute nur bei ca. 30 %. Ursache ist vermutlich der geringe Umsatz von Vinylaminoboran 6 mit Aceton.

Tabelle 20

Vinylamino-boran	10 und 11 Nachgewiesene Isomeren	Ausbeute %
$\underline{6b}_1 + \underline{6b}_2$ 10 : 90	 $\underline{10b}_1$ 12.2 : 11.0 : $\underline{10b}_2$ 45.3 : 6.1 : 25.4	82
6c	 10c aus erythro 77.7 : 10c aus threo 22.3	96
6a	 11a	30

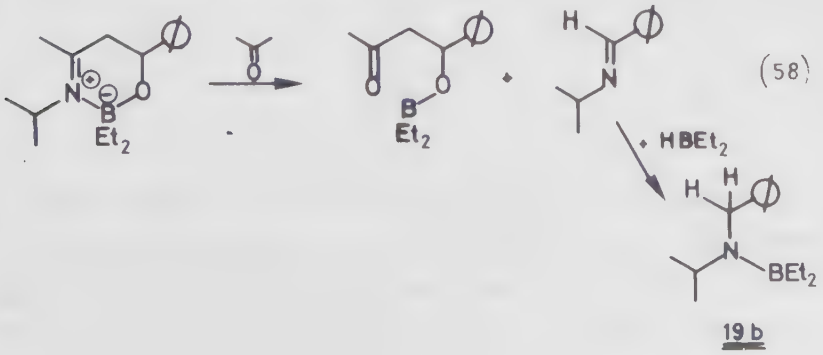
In den folgenden Abschnitten 5.2.2 und 5.3.2 werden die einzelnen Ergebnisse der präparativen Gewinnung von 10a - c und 11a - b diskutiert. Die spektroskopischen und analytischen Daten dieser Verbindungen sowie der Nachweis der verschiedenen Regio- und Diastereomere werden im Abschnitt 5.3 besprochen.

5.2.2 Einzelbeschreibung der reduktiven Cyclisierung der 7

5.2.2.1 7a und Ethyldiboran (6)

Im kleinen präparativen Maßstab habe ich ß-Diethylboryloxyimin 7a mit der achtfachen Menge Ethyldiboran (6) umgesetzt, wobei ich den beiden Diastereomeren 10a im Verhältnis 2 : 3 enthielt (Tab. 19).

In einem weiteren Versuch habe ich das bei 10 °C in Heptanlösung dargestellte 7a (Kapitel 4) nicht isoliert, sondern sofort mit einer 1.5fachen Menge Ethyldiboran ins 1,3,2-Oxazaborinan 10a umgesetzt, wobei die ursprünglich gelbe Lösung farblos wurde. Nach Einleiten von Ethylen bei 60 - 70 °C erhielt ich beim Destillieren Triethylboran und einen Zwischenlauf mit hauptsächlich Diethyl-[N-(benzyl)-2-propanamino]-boran 19b, das offensichtlich aus 7a folgendermaßen entstanden war (vgl. Gl. 58):



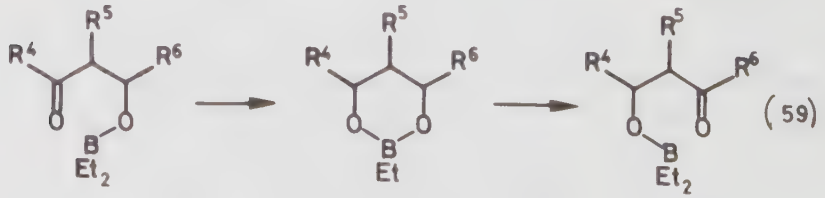
(58)

19 b

Beim Destillieren i. Vak. über eine kleine Kolonne (Vigreuxtyp) konnte ich ein äquimolares Gemisch beider 10a-Diastereomerer als farblose Flüssigkeit isolieren. Die Strukturbestimmung wird im Kapitel 5.3 beschrieben.

5.2.2.2 7b und Ethyldiboran (6)

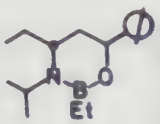
Aus erythro-$7b_2$ und der 2fachen Menge an Ethyldiboran (6) konnte ich nach Aufarbeiten die beiden Isomeren $10b_2$ im ca.-Verhältnis 1 : 4 (^{1}H-NMR) erhalten (Tab. 19). Die Diastereomeren $10b_2$ ließen sich gaschromatographisch präparativ trennen. Die Struktur der reinen Verbindungen konnte einwandfrei gesichert werden (Abschnitt 5.3 Im Gegensatz zu der Bildung von 10c,wo das all-cis-Isomer als Hauptprodukt auffiel, war hier das t.c.c.-Isomer mit 79.3 % das bevorzugt gebildete (Tab. 19). Bei den 1,3,2-Dioxaborinanen ist das Produktverhältnis all-cis/t.c.c. abhängig von sowohl den Substituenten R^4, R^5 und R^6 als auch von den Ausgangsstoffen (9e oder 9f Gl. 59).



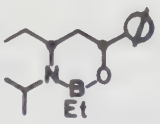
(59)

In den meisten Fällen ist das all-cis-Isomer Hauptprodukt[9]. Bei Umsetzung von 6b (im Verhältnis $6b_1$: (Z)-$6b_2$: (E)-$6b_2$ = 10 : 50 : 40) zu 10b ohne Isolierung von 7b (nach Gl. 57) konnte ein Gemisch aus $10b_1$ und $10b_2$ im Isomerenverhältnis, wie in Tab.24

angegeben, in 82% Ausbeute isoliert werden. Aus $\underline{\underline{7b}}_1$ entstehen im Prinzip auch zwei Isomeren $\underline{\underline{10b}}_1$



und



aber es wurde nur eines nachgewiesen (GC/MS). Die Strukturzuordnung der 5 Isomeren $\underline{\underline{10b}}$ wird im Abschnitt 5.3 beschrieben.

5.2.2.3 $\underline{\underline{7c}}$ und Ethyldiboran (6)

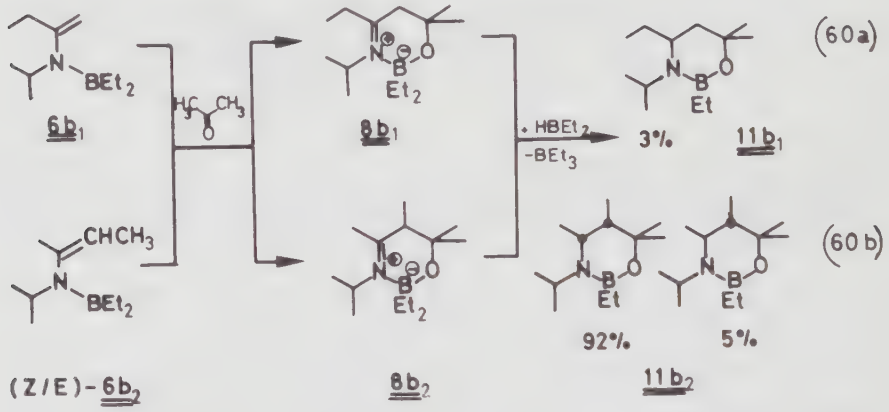
Im 5mmol-Maßstab habe ich auch erythro-$\underline{\underline{7c}}$ mit der 4fachen Menge Ethyldiboran (6) 5 Stunden bei 70 - 80 °C reagieren lassen, wobei ich all-cis-$\underline{\underline{10c}}$ als farblose (erstarrende) Flüssigkeit mit Sdp. 110 - 130 °C und Schmp. 62 °C in 58% Ausbeute gewinnen konnte.

$\underline{\underline{10c}}$ erhielt ich auch direkt aus Vinylaminoboran $\underline{\underline{6c}}$, Benzaldehyd und Ethyldiboran (6), ohne Isolierung von $\underline{\underline{7c}}$, in 96% Ausbeute (Tab. 20). Von den insgesamt vier möglichen Isomeren konnten durch GC/MS-Kombinationsanalyse drei im Verhältnis 77.7 : 17.8 : 4.5 nachgewiesen werden. All-cis-$\underline{\underline{10c}}$ machte den Hauptanteil aus. Die Strukturzuordnung mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren ist im Abschnitt 5.3 beschrieben.

5.2.3. $\underline{\underline{11b}}$ über $\underline{\underline{8b}}$ aus $\underline{\underline{6b}}$, Aceton und Ethyldiboran (6)

Aus einem 1 : 9-Gemisch von $\underline{\underline{6b}}_1$ und (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ wurden mit Aceton zunächst die Regioisomeren $\underline{\underline{8b}}_1$ und $\underline{\underline{8b}}_2$ als kristallines Gemisch erhalten (Gl. 60 a/B). Nach Umkristallisieren habe ich mit einer 4-fachen Menge an Ethyldiboran (6) 3 Stunden auf 70 °C erhitzt.

Anschließend lieferte das Aufarbeiten drei Isomere 11b mit der cis-Verbindung als Hauptprodukt (Gl. 60).



5.3 Strukturbeweis von 10 und 11 mit Hilfe von chemischen und physikalisch-chemischen Analysemethoden

Die verschiedenen Isomerengemische 10 bzw. 11 konnten vor allem mit Hilfe der GC getrennt werden (vgl. 5.3.1). Eine erste Zuordnung erfolgte mit der GC/MS-Kombinationsanalyse. Die C-, H- und B-Werte dieser Verbindungen (vgl. 5.3.2) entsprachen den berechneten. Die B_C-Werte waren nicht reproduzierbar (vgl. 8.7.1). Die in Benzol durchgeführten kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen der 10 und 11 ergaben das einfache Formelgewicht (vgl. 8.7.1, Tab. 36). Auch im Massenspektrum (vgl. 5.3.2) ließen sich keine Massen von Dimeren finden. Die intensiven Molekülpeaks entsprachen jeweils dem Monomer. Im IR-Spektrum (vgl. 5.3.3) von 10a und $10b_2$ treten die Gerüstschwingungen eines borhaltigen Ringes bei 1300 - 1350 cm^{-1} auf. Die eigentliche Identifizierung der Diastereomeren 10 bzw. 11 gelang mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, insbesondere die ^{1}H-NMR-Spektroskopie (vgl. 5.3.4.2). Die ^{11}B-NMR- sowie die ^{13}C-NMR-Spektren (vgl. 5.3.4.1 bzw. 5.3.4.3) dienten als weitere Stütze für die Identifizierung.

5.3.1 GC-Trennungen der Gemische 10 und 11

Durch kombinierte gaschromatographische und massenspektrometrische Analyse (GC/MS-Kombinationsanalyse) wurden von Verbindung 10c nur drei der vier möglichen Diastereomeren nachgewiesen. Von diesen drei Isomeren zeigt einer deutlich unterschiedliche Fragmentintensitäten als die beiden anderen. Dies beruht offensichtlich auf der unterschiedlichen Gerüstanordnung, die analog ist wie in cis- oder trans-Dekalin.

Präparativ konnten die beiden aus erythro-$7b_2$ hergestellten Diastereomeren $10b_2$ getrennt und NMR-spektroskopisch untersucht werden (Abschnitt 5.3.4). Die Verhältnisse der Isomeren in den verschiedenen Isomerengemischen 10 und 11 sind in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Tabelle 21

Verbindungen im Gemisch	Isomerenverhältnis (GC/MS)
10a	51 : 49
$10b_1$ + $10b_2$	12.2 : 11.0 : 45.3 : 6.1 : 25.4 ($10b_1$ / $10b_2$)
$10b_2$ (aus erythro-$7b_2$)	20.7 : 79.3
10c	77.7 : 17.8 : 4.5
11a	100
$11b_1$ + $11b_2$	3 : 92 : 5 ($11b_1$ / $11b_2$)

5.3.2 Massenspektren von 10 und 11

Im Massenspektrum treten die Molekülpeaks der sieben Verbindungen 10a - c und 11a - b auf. Aus den Bruchstückmassen lassen sich verschiedene Anhaltspunkte über die Struktur gewinnen. So treten bei 10a, $10b_2$, 11a und $11b_2$ (mit $R^4 = CH_3$, Fig. 18) die Bruchstückmassen [M-Me] als Base-Peaks bzw. als sehr intensive Peaks auf. Daneben findet man als charakteristisches Fragment [M-($OBEt_2$ + Me)]. Bei $10b_1$ und $11b_1$ (mit $R^4 = C_2H_5$) sind die Base-Peaks (M-Et) und es treten die charakteristischen Fragmente [M-($OBEt_2$ + Et)] auf (Tab. 22).

Tabelle 22 Charakteristische Massen m/e

Verbindung	Molekül-peak	M-Me	M-Et	M-($OBEt_2$ + Me)	M-($OBEt_2$ + Me)	weitere Massen
10a	245 (4)	230 (100)		174 (9)		104 (29) 70 (100)
$10b_1$	259 (1)	244 (11)	230 (100)		174 (16)	104 (39) 70 (80)
$10b_2$	259 (17)	244 (81)		188 (2)		118 (100) 70 (52)
10c	325 (93)		296 (5)			282 (100) 268 (43)
						91 (29)
11a	197 (5)	182 (100)		126 (35)		70 (52)
$11b_1$	211 (0.5)		182 (100)		126 (36)	84 (31) 70 (8)
$11b_2$	211 (6)	196 (100)		140 (25)		142 (94) 70 (100)

5.3.3 IR-Spektrum der 10a und $10b_2$

Neben den Gerüstschwingungen eines borhaltigen Ringes bei ν = 1300 - 1350 cm^{-1} treten bei 10a und $10b_2$ auch die C-H-Deformationsschwingungen des monosubstituierten aromatischen Rings bei 700 und 750 cm^{-1} deutlich auf. Starke Absorptionsbanden bei 1360 - 1390 cm^{-1} und 1440 - 1460 cm^{-1} bei beiden Verbindungen sind charakteristisch für die Methyl- bzw. Isopropylgruppe.

5.3.4 NMR-Spektren der 10 und 11

5.3.4.1 ^{11}B-NMR-Spektren

Die ^{11}B-NMR-Spektren der 10a, $10b_2$, 10c und 11a zeigen ein Signal bei +31.8 bis 32.9 ppm (Tabelle 23). Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit denen von H. Nöth und H. Vahrenkamp gefundenen Werten[28] von +31.8 ppm für Methoxymethyl-N-(dimethyl)-aminoboran $(CH_3)_2N\text{-}B(CH_3)OCH_3$ (δ > 0 für Entschirmung).

Tabelle 23 ^{11}B-NMR-Signale der 10a - c und 11a

Verbindung	Signal [ppm]	Halbwertbreite [Hz]	Lösungsmittel
10a	31.8	250	Neohexan
$10b_2$	31.8	220	Neohexan
10c	32.9	600	CH_3CN
11a	31.8	190	Neohexan

5.3.4.2 ^{1}H-NMR-Spektren

Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektren wurden verschiedene Strukturen der Verbindungen $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$ bewiesen. Aussagekräftig waren die Lagen der Protonen am C^6 bzw. C^4 und ihre Kopplungskonstanten mit Protonen am C^5 (Fig. 18).

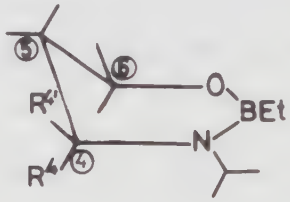


Fig.18

In den Spektren der Isomerengemische von $\underline{\underline{10b}}_1$ + $\underline{\underline{10b}}_2$, $\underline{\underline{10c}}$ und $\underline{\underline{11b}}_1$ + $\underline{\underline{11b}}_2$ wurden die Signale der in Mengen von weniger als 10 % vorhandenen Isomeren nicht beobachtet. Für die Charakterisierung standen mir im einzelnen die ^{1}H-NMR-Spektren von $\underline{\underline{10a}}$, von $\underline{\underline{10b}}_1$ + $\underline{\underline{10b}}_2$, von $\underline{\underline{10b}}_2$ (aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$, Spektren der beiden Isomeren), von $\underline{\underline{10c}}$, von $\underline{\underline{11a}}$ und von $\underline{\underline{11b}}_1$ + $\underline{\underline{11b}}_2$ zur Verfügung. Von diesen verschiedenen 1,3,2-Oxazaborinanen werde ich hier nur die ^{1}H-NMR-Spektren der typischen Vertreter, nämlich $\underline{\underline{10b}}_2$ zeigen (vgl. 5.3.4.2.1) und interpretieren (vgl. 5.3.4.2.2). Anschließend werden in Tabelle 24 die τ-Lagen der Protonen H^4 und H^6 und die Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ und $J_{5,4}$ der ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen 1,3,2-Oxazaborinane $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$ angegeben.

5.3.4.2.1 Die Spektren der 1,3,2-Oxazaborinane $\underline{\underline{\underline{10b}}}_2$

Die vier Diastereomeren $\underline{\underline{\underline{10b}}}_2$ sind in Fig. 19 dargestellt. Durch reduktive Cyclisierung von reinem erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ entstanden die beiden Isomeren A (all-cis) und B (t.c.c.), wovon das all-cis-Produkt 25 % Anteil im Gemisch ausmachte. Fig. 20 zeigt ein ^{1}H-NMR-Spektum dieses Gemisches und Fig. 21 das ^{1}H-NMR-Spektrum des all-cis-Produkts A. Anhand dieser beiden Spektren sind die Dubletts bei τ= 5.10 ppm für H^6 und τ= 9.35 ppm für $CH_3^{5'}$ dem am häufigsten vorhandenen Isomer (B) zuzuordnen und das Quartett von Dubletts bei τ= 7.16 ppm für H^4 dem weniger vorhandenen Isomer (A) im Gemisch.

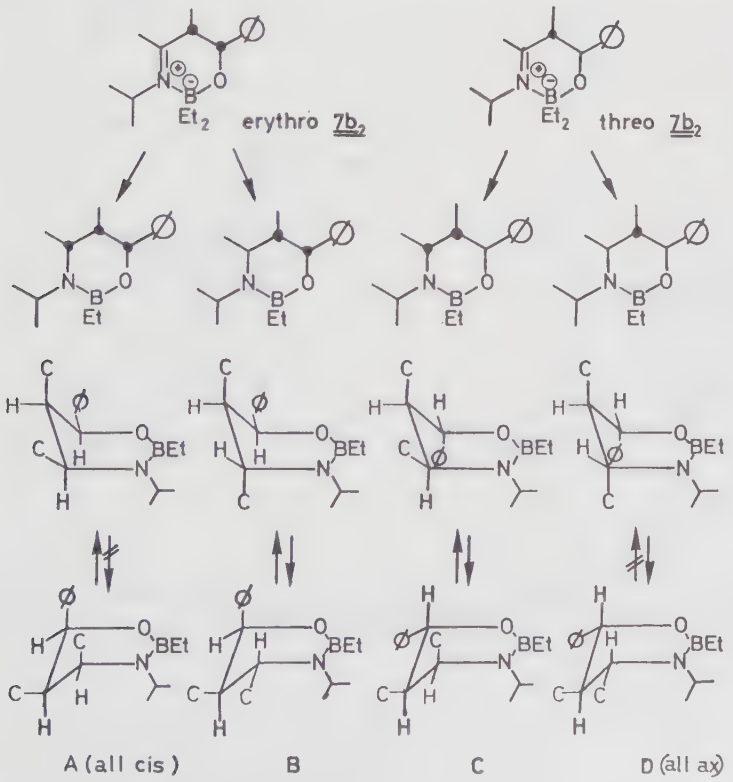


Fig.19

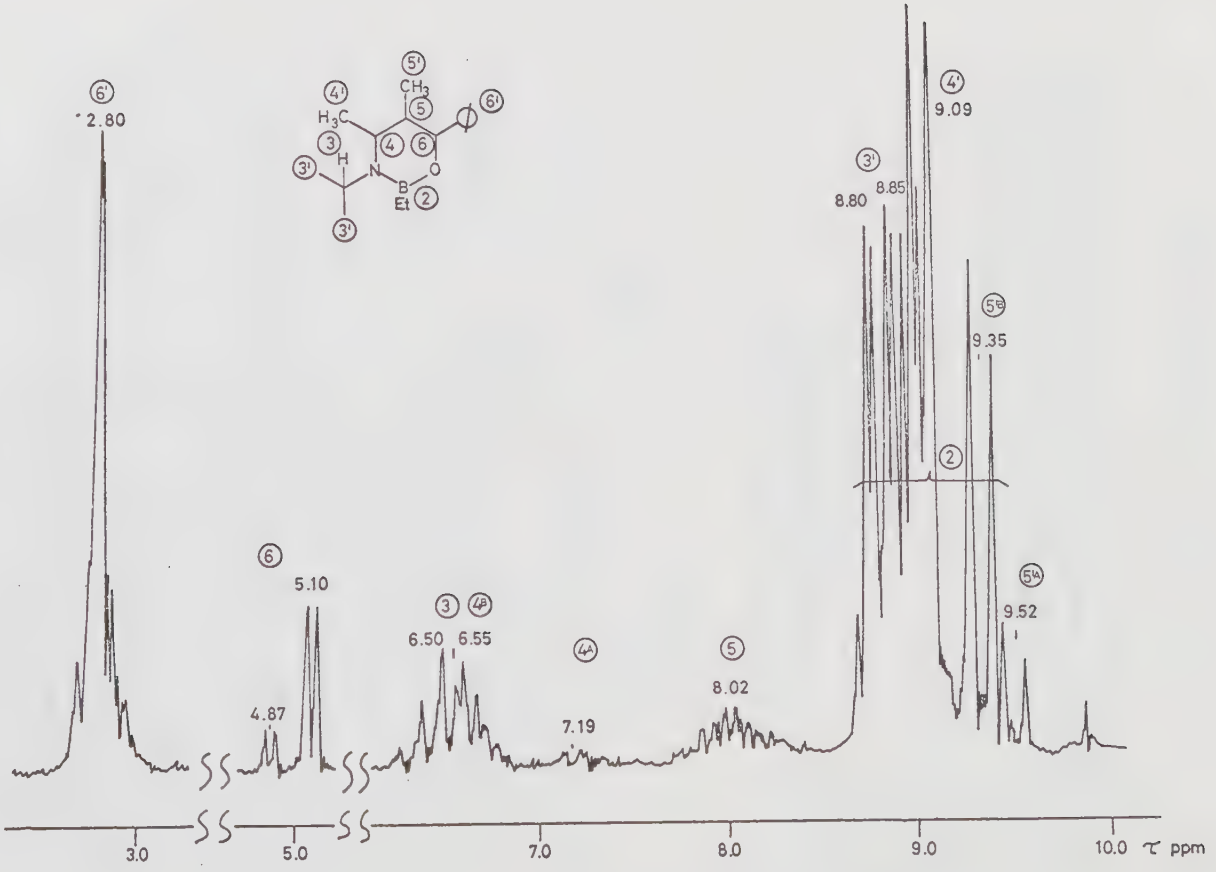


Fig. 20 ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz) von A- und B-10b$_2$

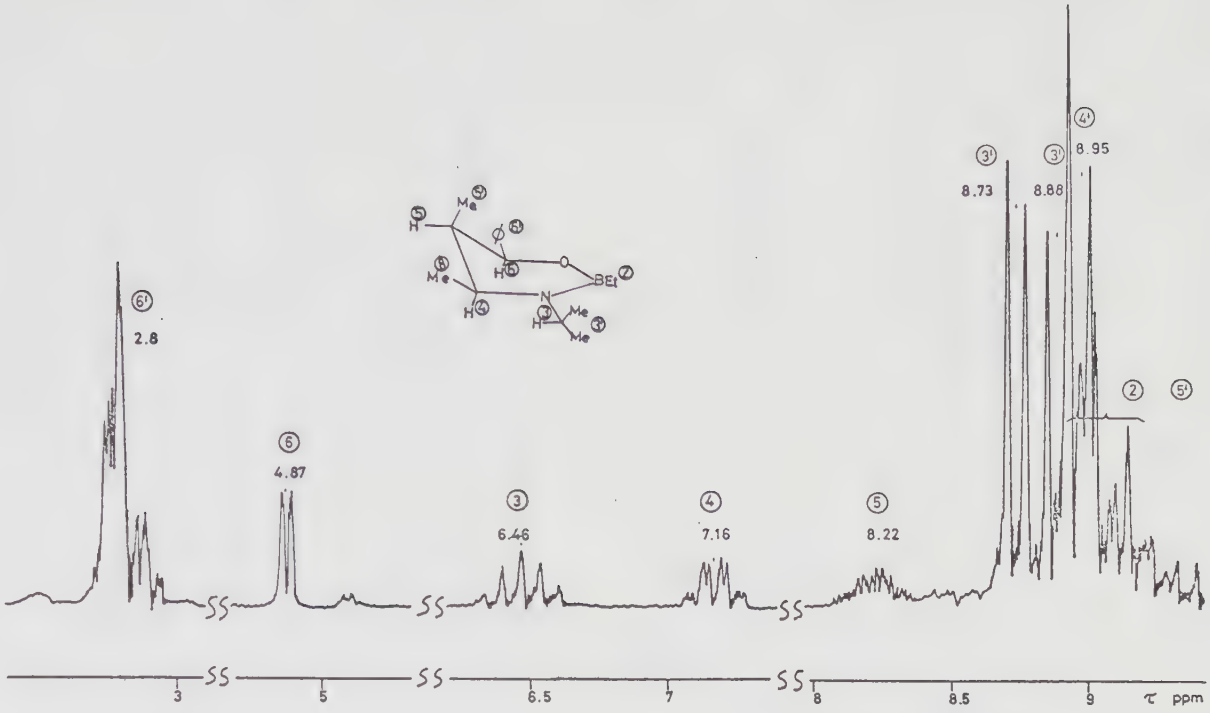
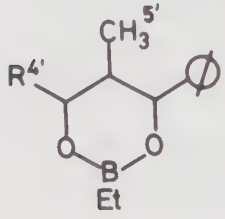


Fig. 21 ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, 10% CCl_4) von A-10b$_2$

5.3.4.2.2 Interpretation der Spektren und Zuordnung der Diastereomeren $\underline{\underline{10b}}_2$

Zur Zuordnung dieser beiden Isomeren standen mir auch noch Vergleichsspektren verschiedener 1,3,2-Dioxaborinane zur Verfügung (Abschnitt 4.3.5.2 und Lit. 43). Bekannt war, daß die τ-Lage des Methyldubletts $CH_3^{5'}$ bei allen Isomeren der 1,3,2-Dioxaborinane $\underline{\underline{13b}}$ (Fig. 22) im Bereich von 9.30 bis 9.44 ppm war und daß dieses



$\underline{13b}$

$R = CH_3, C_2H_5, CH(CH_3)_2$

Fig. 22

Dublett für das all-cis-Isomer immer bei größerem τ-Wert lag. (9.50 - 9.55 ppm). Im Einklang damit fand ich auch den größeren τ-Wert (τ = 9.52 ppm) für $CH_3^{5'}$ des all-cis-Isomers $\underline{\underline{10b}}_2$ - A (vgl. Fig. 20) und τ = 9.34 ppm für $CH_3^{5'}$ des t.c.c.-Isomers $\underline{\underline{10b}}_2$ - B.

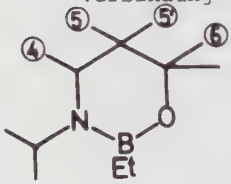
Ein zweiter Hinfweis zur Zuordnung dieser beiden Isomeren war die Größe der Kopplungskonstanten zwischen Proton H^4 und H^5 ($J_{4,5}$). Beim konformationsfixierten all-cis-Isomer A (Fig. 21) stehen diese beiden Protonen gauche zueinander. Laut Untersuchungen von Pihlaja und Äyräs[44] (Abschnitt 4.3.5.2) werden dann Kopplungskonstanten im Bereich von $J_{4,5}$ = 2 - 2.5 Hz erwartet. Der gefundene Wert von $J_{4,5}$ = 2 Hz ist hiermit in guter Übereinstimmung. Beim nicht konformationsfixierten Isomer B (vgl. Fig. 19) stehen die Protonen H^4 und H^5 in einem Konformen gauche ($J \geqslant 2$Hz) und in dem anderen Kon-

formeren single-trans ($J \leqslant 10Hz$), was eine höhere Kopplungskonstante $J_{4,5}$ erwarten ließ[44]. Es wurde eine Kopplungskonstante $J_{4,5} = 4.5$ Hz gefunden.

Durch GC/MS-Kombinationsanalyse konnten aus dem Isomerengemisch 10b fünf Isomere analysiert werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Gemisches sind die verschiedenen Isomeren nur an ihre Signallage des Protons H^6 zu erkennen. Neben den beiden Isomeren aus erythro-$7b_2$ war nur noch ein anderes ($\pm$25 % Anteil) nachzuweisen mit einem Dublett $J_{6,5} = 10.8$ Hz bei $\tau = 5.55$ ppm. Das kann nur das all-axial-Isomer D mit den axialen Protonen H^6 und H^5 in konformationsfixierter Form sein (vgl. Fig.19). Das nicht konformationsfixierte Isomer C müßte dagegen eine kleinere Kopplungskonstante haben, ähnlich wie Isomer B.

Die Ergebnisse der ^{1}H-NMR-Spektroskopie dieser drei Isomeren $10b_2$ sind zusammen mit den Daten der Verbindungen 10a, 10c, $11b_1$ und $11b_2$ in Tabelle 24 wiedergegeben. Demnach ergibt sich die Zuordnung der all-cis-Isomeren sehr klar aus $J_{4,5}$ und $J_{6,5}$, woraus die Zuordnung des jeweiligen zweiten Isomeren aus der Stereochemie (erythro oder threo) des Ausgangsprodukts zwangsläufig folgt.

Tabelle 24

Verbindung	(H^6) (ppm)	$J_{6,5}$ (Hz)	$J_{6,5'}$ (Hz)	τ(H^4) (ppm)	$J_{4,5}$ (Hz)	Anteil im Gemisch [%]
						
10a						
Isomer A	5.06	3.5	11.5	6.8	5.0	ca. 50
Isomer B	5.25	3.5	9.0	6.8	5.0	ca. 50
10b						
A (all cis)	4.87	3	-	7.16	2	11.0
B	5.10	3	-	6.60	4.5	45.3
D	5.53	10.8				25.4
10c						
A (all cis) (aus erythro-7c)	5.15	2.5	-	6.47	4	77.7
C oder D (aus threo-7c)	5.63	9.5	-	-	-	17.8
11a	-	-	-	6.8	-	100
$11b_2$ (cis)	-	-	-	7.15	4.5	92

5.3.4.3 ^{13}C-NMR-Spektren der Isomeren $\underline{\underline{10b}}_2$ aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$

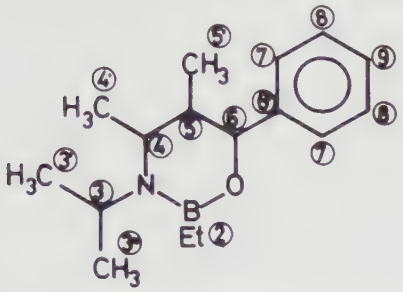
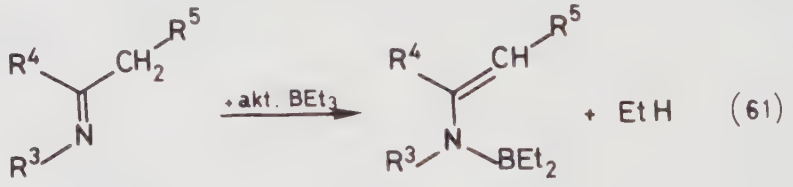


Tabelle 25 τ-Lagen der ^{13}C-Atome im ^{13}C-NMR-Spektrum (15.09 MHz, CCl_4)

C-Atome	τ-Lage [ppm]	
	Isomer A	Isomer B
2	9.0	9.1
3	47.4	47.2
3'/3"/4'	25.1, 23.7, 22.7	25.0, 22.1, 19.8
4	50.4	52.3
5	40.5	41.8
5'	12.0	7.5
6	69.6	75.4
6'	143.0	142.5
7	125.3	125.9
8	127.7	127.6
9	126.1	126.3

6. Zusammenfassung

6.1 Als Ausgangsprodukte wurden zunächst aus einer Reihe von Aldehyden bzw. Ketonen und primären Aminen Azomethine hergestellt. Diese reagieren mit überschüssigem Diethylborylpivalat bzw. mit damit aktiviertem Triethylboran bei 70 - 120 °C unter Abspaltung von 1 mol Ethan. In überschüssigem aktiviertem Triethylboran erhält man neben Ethan Diethyl-(vinylamino)borane (6) in 50 - 92 % Ausbeute.



5 6

6a: $R^3 = CH(CH_3)_2$ $R^4 = CH_3$ $R^5 = H$

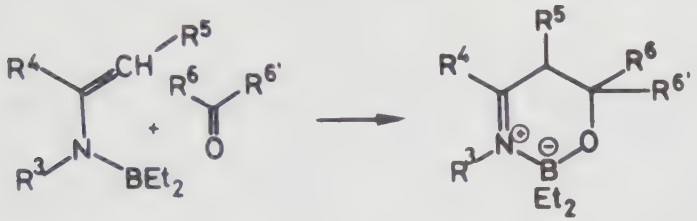
6b$_1$: $R^3 = CH(CH_3)_2$ $R^4 = C_2H_5$ $R^5 = H$

6b$_2$: $R^3 = CH(CH_3)_2$ $R^4 = R^5 = CH_3$

6c: $R^3 = CH(-CH_2-)_5$ $\{R^4, R^5 = (-CH_2-)_4\}$

6b kann als Gemisch der Regioisomeren 6b$_1$ und 6b$_2$ erhalten werden, von denen 6b$_2$ in der (Z)- und (E)-Form vorliegt. Die Identifizierung gelang durch GC/MS-Kombinationsanalyse unter Zuhilfenahme der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren.

6.2 Die Addition der Diethyl-(vinylamino)-borane (6) an Benzaldehyd bzw. an Aceton liefert meist kristalline Verbindungen vom Chelattyp 7a - c bzw. 8a - b.



(62)

6

7: $R^6 = H$ $R^{6'} = C_6H_5$

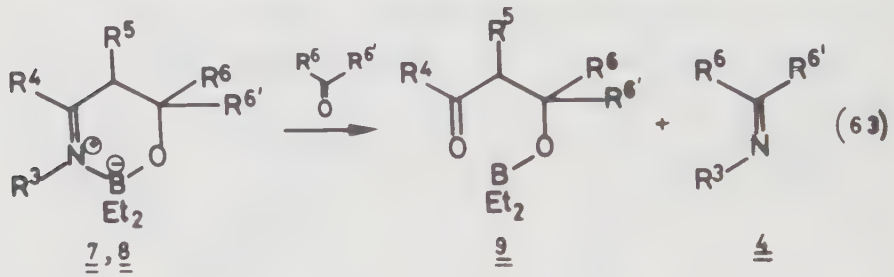
8 $R^6 = R^{6'} = CH_3$

7a	$R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = CH_3$	$R^5 = R^6 = H$	$R^{6'} = C_6H_5$
$7b_1$	$R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = C_2H_5$	$R^5 = R^6 = H$	$R^{6'} = C_6H_5$
$7b_2$	$R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = R^5 = CH_3$	$R^6 = H$	$R^{6'} = C_6H_5$
7c	$R^3 = CH(-CH_2-)_5$	$\{R^4, R^5 = (-CH_2-)_4\}$	$R^6 = H$	$R^{6'} = C_6H_5$
8a	$R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = R^6 = R^{6'} = CH_3$	$R^5 = H$	
$8b_1$	$R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = C_2H_5$ $R^5 = H$	$R^6 = R^{6'} = CH_3$	
$8b_2$	$R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = R^5 = R^6 = R^{6'} = CH_3$		

Die kristallinen Verbindungen 7a, erythro-$7b_2$, 7c und $8b_2$ sind monomer und verändern sich bei Raumtemperatur unter Argon nicht. Aufgrund der ^{11}B-Signale bei δ= 4.5 - 7.1 ppm sind die Boratome vierfach gebunden. Die Diastereoisomeren BNO-Verbindungen ließen sich mit Hilfe der GC/MS-Kombinationsanalyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachweisen bzw. zuordnen.

Das kristalline, gut isolierbare erythro-$7b_2$ ist bis 50 °C stabil. Das vermutlich flüssige threo-$7b_2$ spaltet schon bei 0 °C in Benzaldehyd und Vinylaminoboran $6b_2$ zurück und bildet außerdem Folgeprodukte.

6.3 Die wichtigste Folgereaktion der Chelate 7 bzw. 8 ist die Transiminierung mit Benzaldehyd bzw. Aceton zu den Azomethinen 4 bzw. 5 und den nicht chelatisierten ß-Diethylboryloxyketonen 9:



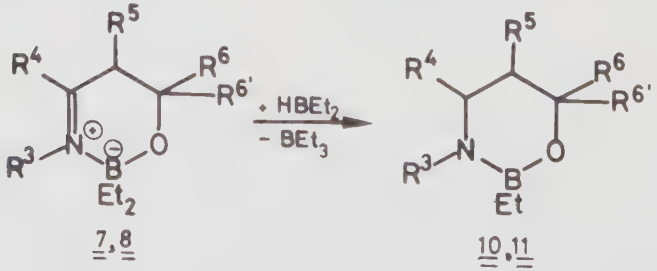
(63)

7, 8 9 4

7 : $R^6 = H \quad R^{6'} = C_6H_5$

8 : $R^6 = R^{6'} = CH_3$

6.4 Die Chelate 7 und 8 lassen sich mit Ethyldiboran (6) reduktiv zu 2-Ethyl-1,3,2-oxazaborinane 10 bzw. 11 cyclisieren, die meist als Gemische von Diastereomeren ausfallen.



(64)

7, 8 10, 11

10d	: $R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = CH_3$	$R^5 = R^6 = H$	$R^{6'} = C_6H_5$
$10b_1$	: $R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = C_2H_5$	$R^5 = R^6 = H$	$R^{6'} = C_6H_5$
$10b_2$	: $R^3 = CH(CH_3)_2$	$R^4 = R^5 = CH_3$	$R^6 = H$	$R^{6'} = C_6H_5$

$\underline{10c}$: $R^3 = CH(-CH_2-)_5$ $\{R^4, R^5 = (-CH_2-)_4\}$ $R^6 = H$ $R^{6'} = C_6H_5$

$\underline{11a}$: $R^3 = CH(CH_3)_2$ $R^4 = R^6 = R^{6'} = CH_3$ $R^5 = H$

$\underline{11b}_1$: $R^3 = CH(CH_3)_2$ $R^4 = C_2H_5$ $R^5 = H$ $R^6 = R^{6'} = CH_3$

$\underline{11b}_2$: $R^3 = CH(CH_3)_2$ $R^4 = R^5 = R^6 = R^{6'} = CH_3$

In den Isomerengemischen können die Anteile der Komponenten $\underline{10a}$, $\underline{10b} + \underline{10b}_2$, $\underline{10c}$, $\underline{11b}_1$ und $\underline{11b}_2$ mit Hilfe der GC/MS-Kombinationsanalyse bestimmt sowie die verschiedenen Regio- und Stereoisomeren in den Gemischen $\underline{10b}_1$ und $\underline{10b}_2$ bzw. $\underline{11b}_1$ und $\underline{11b}_2$ anhand der ^{1}H-NMR-Spektren zugeordnet werden.

B. Experimenteller Teil

7. Allgemeine Hinweise zur Arbeitstechnik und Analytik

Wegen der Luft- und/oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit bororganischer Verbindungen wurden alle Experimente unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

7.1. Verwendete Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Die Lösungsmittel wie Pentan und Benzol wurden über $CaCl_2$ vorgetrocknet und anschließend unter Argon in Umlaufdestillationsapparaturen über Na/K-Legierungen destilliert. CCl_4 wurde über P_2O_5 destilliert. Triethylboran stand mir zur Verfügung. Es war im halbtechnischen Maßstab im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung aus KBF_3 und $AlEt_3$ in Bayol bei 150 - 200 °C hergestellt worden. Diethylborylpivalat gewann ich aus Pivalinsäure (Firma Shell Chem. GmbH.) und Triethylboran bei 0 °C[48].

Ethyl-, Propyl- und Isohexyldiboran (6) hatte ich durch Einleiten von Diboran in Triethylboran dargestellt[49].

Die verwendeten Handelschemikalien sind in Tabelle 26 zusammengefaßt.

Tabelle 26 Herkunft und Reinheit der Handelschemikalien

Verbindung	Herkunft	Reinheitsgrad (lt. Bezugsquelle)
Acetahldehyd	Riedel-de Haen	99,5 %
Butanal	Merkck-Schuchhardt	99 %
Pivalaldehyd	Fluka	95 %
Benzaldehyd	Bayer	99,5 %
Ameisensäure-ethylester	Merck-Schuchhardt	99 %
Aceton	Chem. Werke Hüls	99,5 %
Methyl-ethyl-keton	Texaco	98 %
Cyclohexanon	Merck	99 %
Cyclododecanon	Chem. Werke Hüls	97 %
Ethylamin	BASF	99,7 %
2-Propanamin	BASF	100 %
Cyclohexylamin	BASF	dest.
Anilin	Merck-Schuchhardt	99 %

Die flüssigen Chemikalien wurden vor Gebrauch destilliert.

7.2 Chemische Analysen

7.2.1 Borbestimmung

a) Mit Hilfe der Flammenphotometrie

Der Borgehalt der Verbindungen 6a - c, 7a - c, 8b, 10a - c und 11b wurde mit dem Flammenspektralphotometer PMQ I I der Firma Carl Zeiss in Emission bestimmt. Hierzu wird eine methanolische Lösung der Organo-Bor-Verbindung im H_2O_2-Gasstrom zerstäubt. Aus dem Flammenspektrum isoliert der Monochromator die 518-Linie des BO_2-Radikals, deren Intensität gemessen und mit der von methanolischen Borsäure-Lösungen verschiedener Konzentration verglichen wird.

b) Durch Oxidation mit H_2O_2

Die Probe wird mit alkalischem H_2O_2[50] 5 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Die entstandene Borsäure wird durch Komplexierung mit Mannit potentiometrisch titriert (Indikation auf pH 7.1).

7.2.2 B_C-Bestimmung mit Trimethylamin-N-oxid

Die B_C-Bindungen lassen sich in siedendem Benzol oder Toluol mit Hilfe von Trimethylamin-N-oxid quantitativ in BOC-Gruppen oxidieren. Das dabei freiwerdende Trimethylamin wird acidimetrisch bestimmt[51]. Die Trimethylamin-N-oxid-Methode wurde zur Bestimmung der B_C- sowie auch der Summe von B_C- und B_N-Funktionen der Organoborverbindungen verwendet. Bei den Vinylaminoboranen 6 wurde nach 30 bis 40 Min Erhitzen unter Xylolrückfluß der berechnete Wert (B_C + B_N) gefunden. Die 1,3,2-Oxazaborinane 10 und 11 lieferten dagegen keine reproduzierbaren $B_{C,N}$-Werte. In allen Fällen trat eine langsame Zersetzung (Braunfärbung) ein.

7.2.3 Bestimmung der Hydridzahl (HZ) mit Hilfe von Alkyldiboran (6)[52], Ethanzahl (EZ) und Pivalatzahl (PZ)

Zur Kennzeichnung des Verhaltens der Verbindungen 4, 5, 6, 7 und 8 unter Hydroborierungsbedingungen werden diese Verbindungen mit Propyldiboran (6) oder iso-Hexyldiboran (6) umgesetzt. Dazu wird 1 - 6 mmol dieser Verbindung in ein 200-ml-Gefäß, versehen mit einem teflon-überzogenen Magnetkern, abgewogen. Nach Zugabe eines dreifachen Überschusses an Alkyldiboran von genau bekanntem $H^{\ominus}$-Gehalt wiegt man das Gefäß wieder ab und schließt es einer 200-ml-Bürette an. Je nach dem Ziel der Untersuchung rührt man das Gemisch bei RT oder erhöhter Temperatur. Nach dem Abkühlen tropft man 5 ml 2- Ethylhexanol in die Reaktionsmischung, wobei unreagiertes Alkyldiboran (6) unter H_2-Abspaltung zersetzt wird.

$$HZ = \frac{\text{mol BH}_{\text{eingesetzt}} - \text{mol BH}_{\text{nicht verbraucht}}}{\text{mol Verbindung}_{\text{eingesetzt}}}$$

Außer den Mehrfachbindungen ($HZ_{C=X}$: C=N von 4, 5, 7 und 8; C=C von 6) reagieren auch H-acide Funktionen (HZ_{Y-H}) und die Alkyldiborane (6) ($2\ BR_2H \rightleftharpoons BRH_2 + BR_3$). Ein Mehrverbrauch an BH-Reagens ergibt sich oft aufgrund von Folgereaktionen, von denen 1,2-Eliminierungen, wie z. B. bei 15g festgestellt wurde, die größte Rolle spielen ($=HZ_{Eli}$):

$$HZ\ gesamt = HZ_{C=X} + HZ_{Y-H} + HZ_{Eli}$$

Mol $BH_{eingesetzt}$ wird berechnet aus der Einwaage BH und der Hydridzahl des angewandten Alkyldiborans; mol $BH_{nicht\ verbraucht}$ wird be-

rechnet aus der nach Zersetzung entwickelten Menge H_2. Tetrapropyldiboran (6) enthält $\frac{2.016}{196}$ mmol H_2 = 10.2 o/oo $H^{\ominus}$. Pro mmol (196 mg) reines Tetrapropyldiboran (6) liefert Alkohol somit 2 mmol H_2 = 44.0 Nml H_2.

Das von mir verwendete Propyldiboran (6) lieferte pro 196 mg mit Alkohol 47.6 Nml H_2; d. h. der BH-Gehalt entsprach

$\frac{47.6}{47.8}$ x 10.2 = 10.9 o/oo $H^{\ominus}$.

EZ ist die entstandene Menge an Ethan in mmol pro mmol eingesetzte Verbindung nach 2 Stunden Erhitzen dieser Verbindung auf 95 °C in akt. BEt_3.

PZ ist die entstandene Menge an Ethan in mmol pro mmol eingesetzte Verbindung nach 2 Stunden Erhitzen dieser Verbindung auf 120 °C in DEBP.

7.3 Instrumentalanalytik

7.3.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie diente sowohl zur Reinheitsbestimmung der Produkte 4, 5, 6, 10, 11 und 13 als auch zur Bestimmung des Gehaltes an den einzelnen Isomeren in den Isomerengemischen 6, 10, 11 und 13. Aus einem Gemisch zweier Diastereomeren $10b_2$ konnten die beiden Isomeren gaschromatographisch getrennt werden. Die gaschromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Tabelle 27

Verb.	Gerät	Säule m	Temp. °C	Stat. Phase	Träger-gas	De-tektor
4	F + M 700	0.7-3	60-250	OV1	He	WLD*
5	Carlo Erba, Modell D	95	100-200	Ucon + NaOH	Ar	FID*
6	Siemens/1	50 (Glas)	60-200	OV101	N_2/Ar	FID
10a, 10c	Varian 1400	40	250-270	OV101	He	FID
10b	Carlo Erba Modell D	60	260	OV101	Ar	FID
11b	Becker Packard	81	200	OV225	N_2	FID
13	Varian 1400	100	230	OV101	He	FID
$10b_2$ (präp. Trennung)	Packard 427/1	70 (Glas)	300	OV 17	H_2	FID

* WID = Wärmeleitfähigkeitsdetektor

* FID = Flammenionsisationsdetektor

7.3.2 Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektrometrie wurde sowohl zur qualitativen Analyse der bei der Borylierung von Azomethinen entstandenen Gase als auch zur Bestimmung des Molekulargewichts und der B-Zahl der Verbindungen 4 bis 16 verwendet. Gase wurden mit einem CEC-103-C-Gerät, flüssige und feste Proben mit einem Varian-MAT-CH5-Gerät gemessen. Flüssige Proben wurden durch einen Flüssigkeitseinlaß, feste Verbindungen durch Direkteinlaß eingeführt.

Die GC/MS-Kombinationsanalyse[53] war ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Trennung der isomeren 1,3,2-Oxazaborinane. Da diese Verbindungen im Massenspektrometer gleichartig zerfallen, waren durch Vergleich der Bruchstückmassen z. B. Verbindungen $\underline{\underline{7b}}_1$ neben $\underline{\underline{7b}}_2$ und $\underline{\underline{8b}}_1$ neben $\underline{\underline{8b}}_2$ sicher zu identifizeiren.

7.3.3 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit Geräten Perkin Elmer 125 und 521 aufgenommen. Bei den Vinylaminoboranen $\underline{6}$ wurden die (C=C)-Bindungen und bei $\underline{7}$ und $\underline{8}$ die (C=N)-Bindungen qualitativ nachgewiesen.

7.3.4 NMR-Spektroskopie

Bei der Strukturaufklärung und Reinheitsbestimmung der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen war die ^{1}H-NMR-Spektroskopie die wichtigste Methode. Die Messungen wurden in einem "Varian HA 100 bzw. A 60" bei Raumtemperatur, die Isomerengemische der $\underline{\underline{7b}}$ bei $0^{\circ}C$, durchgeführt. Tetramethylsilan (TMS) diente als innerer Standard. Die isomeren $\underline{7}$ sowie die 1,3,2-Oxazaborinane $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$ ließen sich nur mit Hilfe der verschiedenen ^{1}H-NMR-Spektren unterscheiden und nachweisen.

Die ^{11}B-NMR-Spektren der Verbindungen $\underline{6}$, $\underline{7}$, $\underline{8}$, $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$ wurden mit einem XL-100-Varian-Gerät gemessen (δ = 0 für Et_2OBF_3).

Die ^{13}C-NMR-Spektren der Verbindungen $\underline{5}$ - $\underline{8}$ und $\underline{\underline{10}}$ wurden mit einem 14,1-kGauß-Multikern-Puls-Fourrier-Transform-Spektrometer mit TMS als innerem Standard gemessen.

8. Beschreibung der präparativen Experimente

8.1 Darstellung von Diethylborylpivalat (DEBP)

Zu 520 g (5.31 mol) Triethylboran tropft man bei 0 - 10 °C in 11 Stunden 512 g (502 mol) auf 40 °C erwärmte Pivalinsäure. Hierzu wird ein Tropftrichter mit heizbarem Mantel verwendet. Durch Destillation erhält man nach 90 g Vorlauf vom Sdp. < 63 °C/10 Torr 746 g (96 %) Diethylborylpivalat vom Sdp. 63 - 65 °C/;0 Torr und etwa 15 g gelben Rückstand.
^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt): τ = 8.77 (s) und 9.12 (s) ppm im gef. Verhältnis 9.1 : 9.9; ber. 9 : 10.

8.2 Darstellung von Azomethinen

Wie aus Tabelle 28 ersichtlich ist, benutzte ich drei in der Literatur beschriebene Varianten (A, B und C) zur Herstellung von insgesamt sieben verschiedenen Azomethinen.

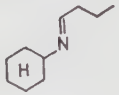
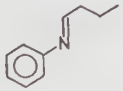
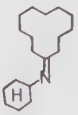
Variante A[54]: Zur Herstellung der niedrigsiedenden Ketimine 5a und 5b hielt ich ein äquimolares Gemisch von Amin und Keton in Gegenwart einiger Tropfen konz. HCl 2 Stunden bei 35 °C. Nach 20 Stunden Stehen bei etwa 20 °C wurde das Gemisch mit KOH-Pillen stark alkalisch gemacht, die organische Phase abgetrennt und destilliert.

Variante B[55]: Zur Herstellung der Aldimine 4a - c gab ich das Amin langsam zu einem auf -5 °C gekühlen Gemisch aus Keton und einigen Tropfen HCl[55]. Diese Mischung ließ ich innerhalb von 20 Stunden bis auf 20 °C kommen, behandelte sie dann weiter wie bei den niedrigsiedenden Ketiminen.

Bei den Varianten A und B wurden nach der Destillation von 5a, 5b, 4b und 4c die als großer Vorlauf anfallenden Ausgangsprodukte in Gegenwart von konz HCl wieder umgesetzt. Diese Prozedur wurde jeweils einige Male wiederholt.

Variante C[56] : Zur Darstellung der höhersiedenden Azomethine 5c und 5d habe ich jeweils ein etwa äquimolares Gemisch von Amin und Keton einige Stunden in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Wasser wurde anschließend als Azeotrop mit Benzol destilliert.

Tabelle 28

Aldehyd/ Keton	Amin	Azomethin		Ausbeute (%)	Lit.	Variante
1a Acetaldehyd	3a Ethanamin	4a		45	77	B
1b Butyraldehyd	3c Cyclohexanamin	4b		58	60	B
1b Butyraldehyd	3d Anilin	4c		41	24[D]	B
2a Aceton	3b Isopropanamin	5a		50	53	A
2b 2-Butanon	3b Isopropanamin	5b[E]		68	68	A
2c Cyclohexanon	3c Cyclohexanamin	5c		82	82	C
2d Cyclododekanon	3c Cyclohexanamin	5d		61	[F]	C

A) siehe Text

B) siehe Text

C) siehe Text

D) Beim Zugeben (1.5 h) Amin in die doppelte Menge Aldehyd bei 45 - 50 °C

E) (Z/E)-Gemisch 12 : 88 (GC)

F) Über diese Verbindung wurde in der Literatur keine Angabe gefunden

a) N-Ethyliden-etanamin (4a):

Zu 84.2 g (187 mol) Ethanamin tropft man bei -15 bis -5 °C in 2 1/2 Stunden 93.7 g (2.13 mol) Ethanal (Wärmetönung). Bei Raumtemperatur werden unter Rühren KOH-Pillen zum Reaktionsgemisch gegeben, wobei sich eine Wasserschicht bildet. Nach Abtrennung der wäßrigen Schicht erhält man durch Destillation der organischen Phase 59 g (45 %) farbloses 4a vom Sdp. 47.5 - 50.5 °C (Lit.[55]: 48 °C/1 Atm.). Redestillation (nach 3 Wochen bei -30 °C): Aus 21 g 4a werden rückstandsfrei 19.5 g 4a mit Sdp. 46.5 - 50 °C erhalten (ca. 1.5 g "hold up").

b) N-Butyliden-cyclohexanamin (4b):

Zu 43.8 g (439 mmol) Cyclohexanamin tropft man bei -10 bis -5 °C in 3 Stunden 39.9 g (555 mmol) Butanal (Wärmetönung!). Nach 3 Tagen Trocknen über BaO und KOH erhält man durch Destillation 38.6 g (57.5 %) farbloses 4b vom Sdp 51 - 56 °C/0.03 Torr (Lit.[57]: 77 - 88 °C/20 Torr).

MS (70 eV): m/e = 153 (M^+, rel. Int. 2.7); 152 (3.3); 138 (15); 125 (62); 110 (100).

^{1}H-NMR (100 MHz, unverdünnt) (Fig. 23): τ = 2.40 ① (t, J = 4.5 Hz); 7.13 ② (m), 7.89 ③ (m), 8.35 ④ (m), 9.10 ⑤ (t, J = 7.5 Hz) ppm

im gef. Verhältnis 0.8 : 0.9 : 1.8 : 12.6 : 2.9;

ber.: 1 : 1 : 2 : 12 : 3

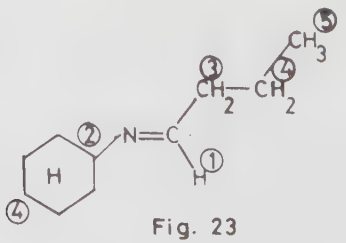


Fig. 23

c) N-Butyliden-anilin (4c):

Zu 153 g (1.64 mol) Anilin tropft man bei -6 bis -2 °C in 2 Stunden 37 g (0.51 mol) Butanal (Wärmetönung). Das Gemisch wird gelb und zähflüssig. Nach 15 Stunden wird BaO zugefügt und das Gemisch 3 Tage erwärmt auf 50 °C, wobei sich keine Wasserschicht bildet. Nach 2 Wochen Stehen bei Raumtemperatur über KOH-Pillen bildet sich eine Wasserschicht. Beim Destillieren der organischen Schicht erhält man nach 5.2 g Vorlauf vom Sdp. 47 - 58 °C/10^{-3} Torr (hauptsächlich Anilin) 30.3 g (41.5 %) gelbliches 4c vom Sdp. 58 - 64 °C/10^{-3} Torr (Lit.[58]: 84 - 86 °C/9 Torr).

MS (70): m/e = 147 (M^+, rel. Int. 19); 132 (32); 119 (62); 104 (38); 93 (100).

d) N-(1-Methylethyliden)-2-propanamin (5a):

Zu 173 g (3 mol) 2-Propanamin tropft man bei -1 bis 5 °C in 1 Stunde ein Gemisch von 124 g (2.10 mol) abs. Aceton und 2 ml konz. HCl. Man erwärmt das gelbe Gemisch 3 Stunden auf 30 - 35 °C, fügt KOH-Pillen zu und trennt die organische Phase von der entstandenen Wasserschicht. Nach einem Vorlauf von Sdp. 30 - 92 °C (eingesetztes Amin und Keton) destilliert das Reaktionsprodukt bei 92 - 93,5 °C. Zum Vorlauf gibt man 19 g (0.32 mol) 2-Propanamin sowie 1 ml konz. HCl und arbeitet wie oben beschrieben auf. Diese Prozedur wiederholt man anschließend noch dreimal, vereinigt die Hauptfraktionen und redestilliert sie über eine 5 cm lange Vigreux-Kolonne. Man erhält 111 g (50 %) farbloses, 98,5proz. (GC) 5a vom Sdp. 91 - 93.5 °C/1 Atm. (Lit[54]: 93.5 °C).

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt (Fig. 24): τ = 6.44 ① (sept, J = 6.2 Hz), [8.15 ② (s), 8.26 ② (s)], 9.00 ③ (d, J = 6.2 Hz) ppm

im gef. Verhältnis 0.9 : 5.9 : 6.2;

ber.: 1 : 6 : 6.

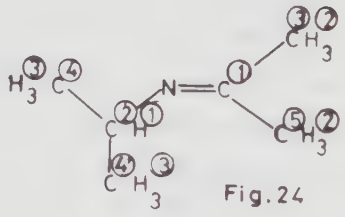


Fig.24

^{13}C-NMR (15.08 MHz, unverdünnt) (Fig. 24) ; τ = 161.0 (C^1), 50.7 (C^2) 29.3 (C^3), 23.9 (C^4, $C^{4'}$), 17.2 (C^5) ppm.

IR-(Film): ν = 1660 cm^{-1} (C=N); 1365 + 1375 cm^{-1} [$-CH(CH_3)_2$]

$C_6H_{13}N$ (99.18) HZ Ber.: 1

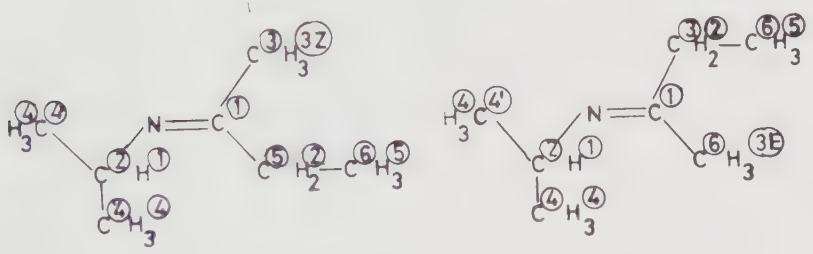
Gef.: 0.85

e) ρ (Z/E)-N-(1-Mehtylpropyliden)-2-propanamin [(Z/E)-5b] :

Zu 315 g (540 mol) 2-Propanamin tropft man bei -3 bis 0 °C in 2 Stunden ein Gemisch von 301 g (4.17 mol) 2-Butanon und 5 ml konz. HCl. Nach 20 Stunden Stehen bei Raumtemperatur werden unter Rühren KOH-Pillen zum Gemisch gegeben, wobei sich eine Wasserschicht bildet. Nach Abtrennen der wäßrigen Schicht destilliert man die organische Phase. Nach einem Vorlauf vom Sdp. 80 - 114°C (eingesetztes Amin und Keton) destilliert das Reaktionsprodukt bei 110 - 114 °C. Den Vorlauf setzt man wieder mit 2 ml konz. HCl um und arbeitet wie oben beschrieben auf. Dies wiederholt man fünfmal, vereinigt die Fraktionen vom Sdp. 110 - 113 °C und redestilliert sie. Man erhält 320 g (68 %) farbloses (Z/E)-5b vom Sdp. 110 - 114 °C (Lit.[54]): Sdp. 113.5 °C und 4.5 g gelben Rückstand.

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt) (Fig. 25): τ = 6.40 (1) (sept, J = 6.1 Hz), 7.80 (2) (q, J = 7 Hz), [8.14 (3Z) (s), 8.28 (3E) (s) (im Verh. 20 : 80)], 9.0 (4)(5) (m) ppm im gef. Verh.: 0.9 : 2.1 : [3.0] : 9.0;

ber.: 1 : 2 : 3 : 9



(Z) 5b (E) 5b

Fig.25

^{13}C-NMR (15.08 MHz, unverdünnt) (Fig. 25): τ = 164.6 (C^{1E}, C^{1Z}), [50.5 (C^{2E}), 50.0 (C^{2Z}) im Verh. 85 : 15], [35.4 (C^{3E}), 26.5 (C^{3Z}) im Verh. 85 : 15], 23.9 (C^{4}, $C^{4'Z/E}$), 24.3 (C^{5Z}), 16.3 (C^{5E}), [11.8 (C^{6Z}), 10.5 (C^{6E}) im Verh. 15 : 85] ppm; das entspricht (Z/E)-5b ~15 : 85

IR-(Film): ν = 1660 cm^{-1} (C=N); 1360 + 1375 cm^{-1} [-CH(CH_2)$_2$]

GC: (Z) : (E) = 12 : 88

$C_7H_{15}N$ (113.2)

Ber.: C 74.27 H 13.36 N 12.37 HZ 1

Gef.: 74.42 13.18 12.36 0.87

f) N-Cyclohexyliden-cyclohexanamin (5c):

141.5 g (1.43 mol) Cyclohexanamin und 162.5 g (1.66 mol) Cyclohexanon werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und unter Rückfluß gekocht

(Bad: 110 - 125 °C). Das entstehende Wasser wird durch azeotrope Destillation entfernt. Nach beendeter Reaktion (9 h) wird durch Destillation i. Vak. 211.0 g (82 %) weißes, sauberes (GC) 5c erhalten vom Sdp. 72 - 74 °C/0.06 Torr und Schmp. 28 °C.

MS (70 eV) 179 (M^+, rel. Int. 46), 150 (14.5), 136 (58), 98 (100).

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4) (Fig. 26): τ = 6.76 ① (s), 7.80 ② (m), 8.39 ③ (m) ppm in gef. Verh. 0.8 : 4.2 : 16.0;

ber.: 1 : 4 : 16

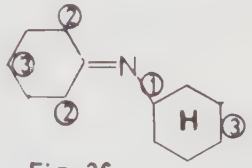


Fig. 26

IR-(Film): ν = 1655 cm^{-1} (C=N).

$C_{12}H_{21}N$ (179.3)

Ber.: HZ: 1

Gef.: 1.03

g) N-Cyclododecyliden-cyclohexanamin (5d):

77.1 g (0.50 mol) Cyclododecanon und 56 g (0.57 mol) Cyclohexanamin werden in 100 ml abs. Benzol gelöst und am Rückfluß gekocht (Bad: 90 - 140 °C). Das entstehende Wasser wird azeotrop abdestilliert. Nach beendeter Reaktion (9 h) werden durch Destillation 28.8 g (37 %) Cyclododecanon vom Sdp. 76 - 80 °C/0.2 Torr und 80.8 g (Ausb.: 97 %, Umsatz 63 %) weißes, erstarrendes 5d vom Sdp. 107 - 115 °C/10^{-3} Torr und Schmp. 32 °C erhalten.

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4) (Fig. 27): τ = 6.65 ① (m), 7.80 ② (m), 8.6 ③ (m) ppm im gef. Verh. 0.7 : 3.9 : 22.4;

ber.: 1 : 4 : 28.

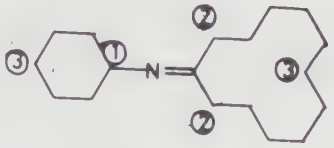


Fig. 27

IR-(Film): ν =1655 cm^{-1} (C=N).

$C_{18}H_{33}N$ (263.5)

Ber.:	C 82.06	H 12.63	N 5.32	HZ: 1	
Gef.:	82.15	12.15	5.69	0.74	

Gef. Mol-Gew. (kryoskop. in Benzol) ß 253 $\pm$ 13

8.3 Reaktionen von Azomethinen mit akt. BEt_3

8.3.1 N-Diethylborylierungsversuch von N-Ethylidenethanamin (4a)

a) mit akt. BEt_3

Zu 8.1. g (0.112 mol) N-Ethyliden-ethanamin tropft man bei 48 °C in 5 Min 10 ml (0.068 mol) akt. BEt_3. Die Gasentwicklung setzt erst ein, nachdem man das Gemisch innerhalb von 15 Min bis auf 95 °C aufgeheizt hat. Während 5 Stunden tropfen bei I.T. 95 °C weitere 13 ml (0.08 mol) akt. BEt_3 zum Reaktionsgemisch. Die Gasentwicklung hört dann auf. Unter Rotfärbung der flüssigen Mischung haben sich dann 1.97 Nl (87.9 mmol = 78.5 %) Ethan entwicklet (MS). Bei der Destillation im Vak. isoliert man nach einem Vorlauf vom Sdp. 20 - 88 °C/10 Torr 13.9 g einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. 88 - 92 °C/10 Torr), die 4 g (64 %) Ethanamino-(diethyl)boran und 8.9 g BEt_3 enthält (^{1}H-NMR).

MS (70 e.V): Gef. Mol.-Gew.: 98 (MP), m/e = 69 (BEt_3) und
Mol.-Gew.: 113 (MP), m/e = 84 [EtN (H) BEt_2]

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt): τ = 6.97 (quint., J = 7.1 Hz; CH_2-N); 9.0 (m, CH_3 und C_2H_5-B) ppm im gef. Verh. 2 : 44

IR-(Film): ν = 3400, 3315 cm^{-1} (N-H), keine C=C- bzw. C=N-Bindungen nachzuweisen.

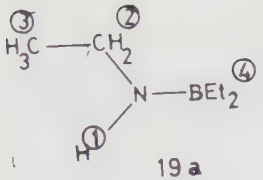
Es verbleiben 5 g rotbrauner, viskoser Rückstand.

b) Mit 4-Diethylboryloxy-2-Isopropyl-6-methylpyrimidin (12)

Bei -20 °C tropft man zu einer Lösung von 120 ml (ca. 0.5 mol) 12 in 500 ml Pentan in 1 Stunde 27.7 g (0.39 mol) 4a. Anschließend werden bei Raumtemperatur ca. 400 ml Pentan abdestilliert. Nach 20 Stunden Stehen bei Raumtemperatur wird wieder ca. 50 ml Pentan abgezogen (10 Torr) und der gebildete Niederschlag von Pyrimidon abfiltriert (38 g = 0.25 mol). Im Vak. erhält man 20.4 g (0.18 mol = 92 %) Ethanamino(diethyl)-boran (19a) vom Sdp 37 - 40 °C/10 Torr, neben 7 g eines schwarzen, festen Rückstandes, der nicht weiter aufgearbeitet wird.

MS: Gef. Mol.-Gew. 140 (MP) und 113 (MP, Hauptbestandteil); m/e = 84

^{1}H-NMR (100 MHz, unverdünnt) (Fig. 28): τ = 6.15 ① (sehr breit m); 7.02 ② (quint, J = 7.2 Hz); 8.96 ③ (t, J = 7.2 Hz); 9.2 ④ (breit m) ppm im gef. Verh. 0.6 : 1.7 : 3.2 : 10.6;



19a

Fig. 28

IR-(Film): ν = 3400, 3315 cm^{-1} (n-H), keine C=C- bzw. C=N-Bindungen nachzuweisen

$C_6H_{16}BN$ (113.0) Ber. B 9.56

Gef. 9.67

8.3.2. Darstellung von Vinylaminoboranen durch N-Diethylborierung von Azomethinen (5)mit akt. BEt_3

8.3.2.1 N-(1-Methylethyliden)-2-propanamin (5a) mit akt. BEt_3

Bei der Reaktion von 5a mit akt. BEt_3 habe ich siedendes (94 °C) 5a vorgelegt und akt. BEt_3 zugetropft. Erst nach 6 Tagen hörte die sichtbare Gasentwicklung auf. 30 % des Azomethins 5a hatte sich dann noch nicht umgesetzt. Bei Erhöhung der Badtemperatur auf 120 °C verlief zwar die Ethanentwicklung etwa zweifach schneller, die Ausbeute aber sank ab. Im Reaktionsprodukt war weniger an 5a nachzuweisen (^{1}H-NMR), und es war ein Gemisch vieler Verbindungen entstanden, die destillativ schwer vom 6a zu trennen waren.

Tabelle 29

Bad-T. max °C	Ende Gasentwicklung [Tage]	mol Ethan / mol 5a	Ausbeute 6a [%]
95	6	61	50
105	4	66	25
120	3	78	20

Zu 22.4 g (0.226 mol) N-(1-Methylethyliden)-2-propanamin (5a) tropft man bei 100 °C in 1 Stunde 22 g (0.293 mol) akt. BEt_3. Unter Gelbfärbung der Lösung entwickeln sich innerhalb von 7 Tagen 3.10 Nl (0.139 mol = 61.5 %) Ethan (MS). Durch Destillation des gelben Rückstandes erhält man neben 15.8 g Ausgangsprodukten (6.8 g 5a und 9 g BEt_3) vom Sdp. 77 - 79 °C und 5.2 g Zwischenfraktion (Sdp. 79 - 120 °C) 18.8 g (Ausbeute 50 %, Umsatz 70 %) farbloses 6a vom Sdp. 120 - 125 °C sowie 0.5 g gelben, viskosen Rückstand.

MS: m/e = 167 (M^+, Bl, rel. Int. 7); 138 (Bl, 67); 110 (Bl, 65); 96 (Bl 100).

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt) (Fig. 29): τ = 5.11 (2') (s); 5.48 (2'') (s) 6.02 (3) (sept. J = 7 Hz; 8.17 (4) (s); 8.83 (5,5') (d, J = 7 HZ); 9.10 (6) (m) ppm; im gef. Verh. 0.8 : 0.8 : 2.8 : 6.5 : 10.3

ber.: 1 : 1 : 3 : 6 : 10

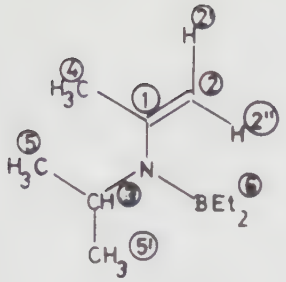


Fig. 29

^{13}C-NMR (15.09 MHz, unverdünnt) (Fig. 29): τ = 147.1 (C^1); 112.6 (C^2); 48.7 (C^3); 26.9 (C^4); 23.6 ($C^{5,5'}$); 9.7 (C^6) ppm

^{11}B-NMR (32.1 MHz, Neohexan): δ = 45.8 ppm (Hwb. = 100 Hz)

IR-(Film): ν = 1640 cm^{-1} (C=C)

$C_{10}H_{22}BN$ (167,1) Ber.: B 6.47 $B_{C,N}$ 6.47

Gef.: 6.51 6.97 (45 Min in Xylol)

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 159 $\pm$ 8

HZ: Ber.: 1

Gef.: 0.91 [1,5 h, 130 °C, Propyldiboran (6)]

8.3.2.2 N-(1-Methylpropyliden)-2-propanamin ($\underline{\underline{5b}}$) mit akt, BEt_3

Bei den verschiedenen durchgeführten Reaktionen entstand als Gas ausschließlich Ethan. Die Gasentwicklung war stets langsamer. Nach 5 Stunden war etwa die Hälfte der berechneten Gasmenge entstanden. Nach 2 Tagen hörte die Gasentwicklung vollkommen auf. Die höchste Ausbeute an $\underline{\underline{6b}}$-Gemisch konnte ich mit etwa 1,5-fachem Überschuß an akt. BEt_3 erreichen.
Das Gemisch von $\underline{\underline{6b}}_1$ und (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ siedet bei ca. 75 - 85 °C/10 Torr.

a) Diethyl-[N-(1-ethylvinyl)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6b}}_1$) und Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6b}}_2$) im Verhältnis (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$6b_2$: $\underline{\underline{6b}}_1$ = 50 : 40 : 10

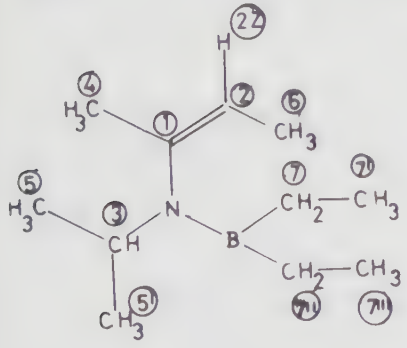
Zu 29.5 g (0.261 mol) N-(1-Methylpropyliden)-2-propamin ($\underline{\underline{5b}}$) tropft man bei 100 - 110 °C in 2 Stunden 35.5 g (0.36 mol) akt. BEt_3. Unter Gelbfärbung entwickeln sich innerhalb von 2 Tagen 5.0 Nl (0.225 mol = 86 %) Ethan und 0.1 Nl (0.005 mol) Ethylen (MS). Durch Destillation des Rückstandes erhält man nach 15.5 g Vorlauf vom Sdp. 29 - 31 °C/10 Torr 38.2 g (Ausbeute 81 %, Umsatz 85 %) farbloses $\underline{\underline{6b}}$ im Isomerenverhältnis (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$: $\underline{\underline{6b}}_1$ = 50 : 40 : 10 (^{1}H-NMR) vom Sdp. 86 - 88 °C/10 Torr und 1.2 g gelben Rückstand.

MS (70 eV) m/e = 181 (M^+, Bl, rel. Int. 26); 152 (Bl, 100); 124 (Bl, 35); 110 (Bl, 99).

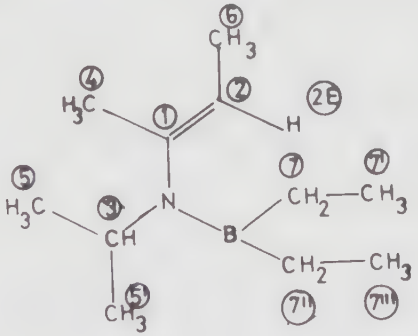
^{1}H-NMR (100 MHz, unverdünnt) (Fig. 30): τ= [4.79 (2Z) (q, J = 6.5 Hz); 5.02 (2E) (q, J = 6.8 Hz), Verh. (Z) : (E) = 65 : 35];
5.19 (2') (breits); 5.49 (2'') (breits); [6.05 (3Z) (sept, J = 7 Hz); 6.12 (3E) (sept, J = 7 Hz)]; [8.04 (8) (q, J = 7 Hz); 8.24 (4Z) (m); 8.30 (4E) (m), Verh. $\underline{\underline{6b}}_1$: $\underline{\underline{6b}}_2$ = 1 : 9];
[8.43 (6E) (d, J = 6.8 Hz); 8.62 (6Z) (d, J = 6.5 Hz), Ver. (Z) : (E) = 60 : 40];
[8.83 (5/5'Z) (d, J = 7 Hz); 8.96 (5/5'Z) (d, J = 7 Hz); 8.95 (5,5'E) (d, J = 7 Hz); 9.04 (7'',7''') (s); 9.2 (7,7') (m)] ppm im

gef. Verh. [3.9] : [1.0] : [3.1] : [16.1] ($\underline{\underline{6b}}_1$ Anteil τ= 5.19, 5.49 und 8.04 ppm nicht mitgerechnet)

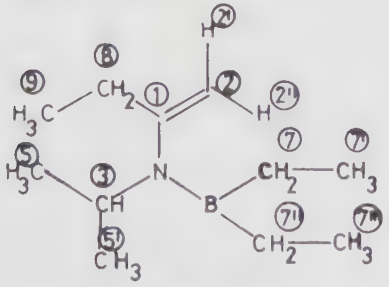
ber.: 1 : 1 : 3 : 16



(Z) $\underline{\underline{6b}}_2$



(E) $\underline{\underline{6b}}_2$



$\underline{\underline{6b}}_1$

Fig. 30

^{13}C-NMR (15.09 MHz, unverdünnt) (Fig. 30) : τ= 139.6 (C^{1Z}), 138.6 (C^{1E}), [121.6 (C^{2E}), 119.7 (C^{2Z}), (Z) : (E) = 56 : 44], [49.4 (C^{3Z}), 49.0 (C^{3E}), (Z) : (E) = 56 : 44], [27.2 (C^{4Z}), 21.3 (C^{4E}), (Z) : (E) = 67 : 33], {[26.1, 21.9 (C^{5Z},$C^{5'Z}$)], 23.6 (C^{5E}, $C^{5'E}$) , (Z) : (E) = 54 : 46}, [13.8 (C^{6Z}), 13.0 (C^{6E}), (Z) : (E) = 66 : 34], 11 ($C^{7Z/E}$, $C^{7"Z/E}$) und 9.5 ($C^{7'Z/E}$, $C^{7'''Z/E}$) ppm; das entspricht (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ ~ 50 : 40.

^{11}B-NMR (32.1 Mhz, Neohexan):δ = 46.0 ppm (Hwb. = 120 Hz)

IR-(Film): ν = 1665 cm^{-1} (C=C)

$C_{11}H_{24}BN$ (181.1)

Ber.:	C	72.94	H	13.36	B	5.97	$B_{C,N}$(Xylol) 5.97
Gef.:		72.50		13.17		6.05	5.78 (30 Min)
							6.10 (45 Min)

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 169 $\pm$ 8

HZ: Ber. 1

Gef. 1.01 [65 Min, 140 °C, Ethyldiboran (6)]

b) Diethyl-[N-(1-ethylvinyl)-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6b}}_1$) und Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6b}}_2$) im Verh. (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$: $\underline{\underline{6b}}_1$ = 45 : 30 : 25

Zu 51.5 g (520 mmol) BEt_3 und 10 ml (ca. 45 mmol) Et_2BOP_v werden bei 95 - 105 °C Bad-T. unter Rühren in 2 Tagen 14.7 g (130 mmol) $\underline{\underline{5b}}$ getropft. Unter Gelbfärbung entwickeln sich innerhalb von 2 Tagen 2.89 Nl (132 mmol = 102 %) Ethan (MS). Das Gemisch wird rasch ab-

gekühlt und über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Nach Abdestillieren der Ausgangsprodukte (Sdp. < 70 °C/10 Torr) erhält man 18.8 g (Ausbeute 80 %, Umsatz 85 %) Isomere 6b vom Sdp. 70 - 80 °C/10 Torr und 2.1 g gelben Rückstand.

^{1}H-NMR (100 MHz, unverdünnt) (Fig. 30): τ=[4.78 (2Z) (q, J = 6.8 Hz) 5.02 (2E) (q, J = 6.8 Hz)]; [5.17 (2') (breits); 5.47 (2") (breits)]; (Verh. 2 Z : 2 E : 2" = 45 : 30 : 25); 6.1 (3) (m); 7.95 (8) (q, J = 7 Hz); [8.23 (4Z) (m); 8.29 (4E) (m)]; [8.42 (6E) (d, J = 6.8 Hz); 8.59 (6Z) (d, J = 6.8 Hz)] (Verh. ^{6Z}/3 : ^{6E}/3 : ^{8}/2 = 45 : 30 : 25); [8.82 (5/5'Z) (d, J = 7 Hz); 8.90 (5,5' 6b$_1$) (d, J = 7 Hz); 8.95 (5/5'Z), (5,5'E) (d, J = 7 Hz); 9.04 (7"), (7''') (s); 9.2 (7), (7') (m)] ppm im gef. Verh.: [1.0] : [0.7] : 1.4 : 0.6 : [2.7] : [3.0] : [28.5]

^{13}C-NMR (15.09 MHz, unverdünnt); s. Fig. 30 und Tab. 30

Tabelle 30

	(Z)-6b$_2$		(E)-6b$_2$		6b$_1$	
	τ [ppm]	% Anteil	τ [ppm]	% Anteil	τ [ppm]	% Anteil
C^1	139.6	42	138.5	30	152.5	28
C^2	119.7	40	121.7	35	109.8	25
C^3	49.4		48.9		48.9	
C^4,C^8	27.3	50	21.4	20	32.6	30
C^5,$C^{5'}$	26.2 + 21.8		23.7		23.7	
C^6, C^9	13.8		13.2		11.6	
C^7, $C^{7"}$	11		11		11	
$C^{7'}$, $C^{7'''}$	9.7		9.7		9.7	

8.3.2.3 N-Cyclohexyliden-cyclohexanamin (5c) mit akt. BEt_3

Die Reaktionszeit von 5c mit akt. BEt_3 war mit 10 Stunden erheblich kürzer als die von 5a oder 5b mit akt. BEt_3 (vgl. 3.3 S. 25), die 6 bzw. 2 Tage betrug. Auch die Ausbeute an Vinylaminoboran war im Falle von 6c mit 92 % höher als bei 6a bzw. 6b (50 bzw. 81 %).

Zu 140.5 g (0.784 mol) N-Cyclohexylidencyclohexanamin (5c) tropft man bei I. T. 110 °C in 2 Stunden 140 ml (ca. 1.0 mol) akt. BEt_3. In 10 Stunden werden bei Bad 105 - 110 °C 18.42 Nl (0.821 mol = 105 %) Ethan frei (MS). Aus dem gelben Rückstand erhält man durch Destillation im Vak. 18.4 g Vorlauf vom Sdp. 20 - 62 °C/0.05 Torr (BEt_3), 179 g (92 %) farbloses 6c vom Sdp. 62 - 65 °C/0.05 Torr und 15.0 g gelben, viskosen Rückstand.

MS: m/e = 247 (M^+, B1, rel. Int. 10), 218 (B1, 19), 136 (B1, 100).

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt) (Fig. 31): τ = 4.80 ② (m); 6.64 ③ (breit s); 7.98 ④⑥ (m); 8.40 ⑤⑤' ⑧-⑫ (m) und 9.10 ⑦⑦' (m) ppm im gef. Verh. 0.9 : 1.1 : 4.3 : 13.5 : 10.2; ber. 1 : 1 : 4 : 14 : 10

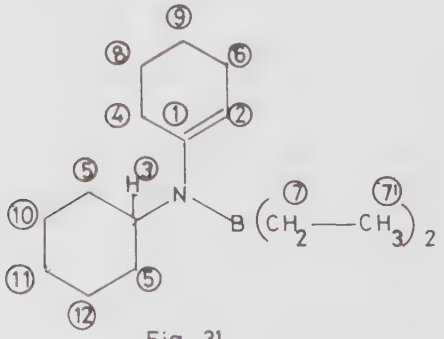


Fig. 31

^{13}C-NMR (15.09 MHz, unverdünnt) (Fig. 31): τ = 141.3 (C^1), 123.7 (C^2), 58.2 (C^3), [34.9, 34.6, 26.9 (C^5, $C^{5'}$, C^{10}, C^{11}, C^{12})], [26.2, 25.2, 23.7, 22.5 (C^4,C^6, C^8, C^9)], 12 (C^7) [9.98, 9.68 ($C^{7'}$)] ppm.

^{11}B-NMR (32,1 MHz, Neohexan): δ = 46.5 ppm (Hwb. = 500 Hz).

IR-(Film): ν = 1660 cm^{-1} (C=C)

$C_{16}H_{30}BN$ (247.2)	Ber. B	4.36	$B_{C,N}$	4.36
	Gef.	4.34		4.63 (30 Min, Xylol)

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 247 $\pm$ 12

HZ: Ber. 1 Gef. 0.91 [1,5 h, 130 °C, Propyldiboran (6)]

8.3.2.4 Anreicherung von (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ aus einem (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$-Gemisch durch Abfangen des (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$-Isomers mit Benzaldehyd

a) In Pentanlösung bei 5 °C

Zu einer Lösung von 17.6 g (97.1 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ [(Z) : (E) = 55 : 45] in 80 ml Pentan tropft man bei 5 °C eine Lösung von 4.6 g (43 mmol) Benzaldehyd in 60 ml Pentan. Nach 5 Stunden Rühren bei 5 °C erhält man durch Destillation nach einem Vorlauf (Pentan, Benzaldehyd Sdp. < 71 °C/10 Torr) 7.9 g (44.5 mmol) der eingesetzten Borverbindung, im Verhältnis (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ = 80 : 20 (^{1}H-NMR). Man löst diese Borverbindung in 100 ml Pentan und tropft bei 5 °C 0.85 g (8 mmol) Benzaldehyd zu. Nach 24 Stunden Stehen bei 0 - 5 °C werden durch Destillation 4 g der eingesetzten Borverbindung im Verhältnis (Z) : (E) $\approx$ 80 : 20 erhalten.

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4) (Fig. 30): τ = [4.79 (2Z) (q, J = 6.8 Hz); 5.02 (2E) (q, J = 6.8 Hz), Verh. 2Z : 2E 80 : 20]; 6.07 (3Z/E) (sept., J = 7 Hz); [8.23 (4Z) (m); 8.29 (4E) (m)]; [8.41 (6E) (d, J = 6.8 Hz); 8.62 (6Z) (d, J = 6.8 Hz), Verh. 6Z : 6E = 82 : 18]; [8.82 (5/5'Z) (d, J = 7 Hz); 8.94 (5,5'E) (d, J = 7 Hz); 8.95 (5/5'Z) (d, J = 7 Hz); 9.07 (7'',7''') (s); 9.2 (7,7') (m)] ppm in gef. Verh. [0.9] : 0.9 : [2.8] : [3.0] : [16.4]; ber. 1 : 1 : 3 : 3 : 16.

b) In CCl_4-Lösung bei -20 bis 30 °C

Bei -20 °C tropft man zu 1.35 g $\underline{\underline{6b}}_2$ [4.10 mmol (Z), 3.35 mmol (E)] eine Lösung von 0.361 g (3.4 mmol) Benzaldehyd in 12.5 ml CCl_4. Das Gemisch wird 2 Stunden bei 30 °C und 10 Stunden bei 20 °C gerührt und anschließend destilliert. Man erhält nach einem Vorlauf vom Sdp. 20 - 30 °C/10 Torr (CCl_4 + Benzaldehyd) ca. 0.5 g reines, farbloses (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ vom Sdp. 20 - 30 °C/0.1 Torr und einen braungelben, viskosen Rückstand ($\underline{\underline{7b}}_2$, erythro : threo = 80 : 20; ^{1}H-NMR)

^{1}H-NMR (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$. (100 MHz, CCl_4) (Fig. 30): τ = 4.79 (2Z) (q, J = 6.5 Hz); 6.07 (3) (sept, J = 6.8 Hz); 8.23 (4) (m); 8.62 (6) (d, J = 6.5 Hz); 8.82 (5/5') (d, J = 6.8 Hz); [8.95 (5/5') (d, J = 6.8Hz); 9.07 (7'',7''') (s); 9.1 (7,7') (m)] ppm im gef. Verh. 0.9 : 0.8 : 2.9 : 2.8 : 2.7 : [13.9]; ber. 1 : 1 : 3 : 3 : 3 : 13

^{13}C-NMR (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$ (15.09 MHz, CCl_4) (Fig. 30): τ = 139.4 (C^1), 119.3 (C^2), 49.1 (C^3), 27.1 (C^4), [25.9, 21.8 (C^5, $C^{5'}$)], 13.6 (C^6), 11 (C^7, $C^{7''}$) und 9.4 ($C^{7'}$, $C^{7'''}$) ppm.

8.4 Additionen Vinylaminoborane an Carbonylverbindungen

8.4.1 Additionsversuch von $\underline{\underline{6b}}_2$ an Ethylformiat

a) Ohne Lösungsmittel

Man erhitzt 12.7 g (70 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ und 6.8 g (117 mmol) Ethylformiat 24 Stunden bis zum Rückfluß (60 - 70 °C), läßt das rotbraune Gemisch 2 Tage bei Raumtemperatur stehen und destilliert. Man erhält nach 5 g (74 %) Ethylformiat (Sdp. < 20 °C/10 Torr) 2.1 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 20 - 40 °C/10 Torr und 10.5 g (83 %) $\underline{\underline{6b}}_2$ vom Sdp. 60 - 90 °C/10 Torr. Ein Additionsprodukt ist nicht nachzuweisen.

b) In Pentan

Eine Lösung von 2 g (11 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ und 1.85 g (25 mmol) Ethylformiat in 25 ml Pentan wird 9 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen erhält man durch Destillation 2 g $\underline{\underline{6b}}_2$ wieder zurück [(Z) : (E) = 55 : 45] . Ein Additionsprodukt hat sich nicht gebildet.

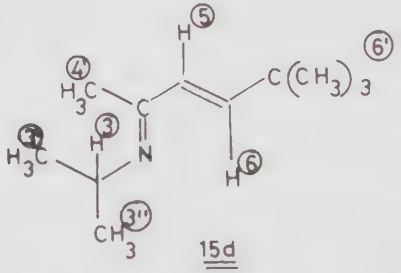
c) In CCl_4

Eine Lösung von 3.1 g (17.1 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ und 1.15 g (19.5 mmol) Ethylformiat in 8 ml CCl_4 wird 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Unter Braunfärbung der Lösung entsteht ein brauner Niederschlag, der sich nach Abdestillieren von CCl_4 wieder löst. Beim Destillieren erhält man 0.5 g gelbe Flüssigkeit und ein kristallines Produkt mit Sdp. < 20 °C/1Torr (=$\underline{\underline{6b}}_2$ + unbekannte Verbindung) sowie 2.5 g (81 %) $\underline{\underline{6b}}_2$ [(Z) : (E) = 75 : 25] mit Sdp. 20 - 70 °C/10^{-2} Torr. Ein Additionsprodukt ist nicht nachzuweisen.

8.4.2 Additionsversuch von 6a an Pivalaldehyd

Ein Gemisch von 0.9 g (5 mmol) 6a und 1.2 g (10 mmol) Pivalaldehyd läßt man 3 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des gelben Gemisches weist auf 15d (Fig. 32) hin.

^{1}H-NMR (60 Mhz, CCl_4)(Fig. 32): τ = 3.24(5) (d, J = 16.3 Hz); 4.08(6) (d, J = 16.3 Hz); 6.83(3) (q, J = 6.3 Hz); 7.88(4') (s); 9.0(3'',3'',6') (m) ppm im gef. Verhältnis (3', 3" und 6 nicht zu bestimmen): 1.0 : 1.0 : 1.4 : 2.7; ber. 1 : 1 : 1 : 3

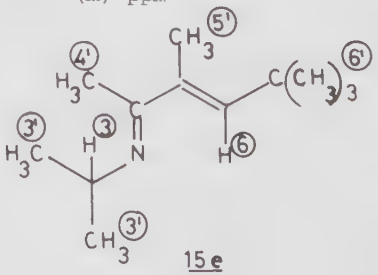


15d

Fig. 32

Additionsversuch von $6b_2$ an Pivalaldehyd. - Ein Gemisch von 0.9 g (5 mmol) $6b_2$ und 1.2 g (10 mmol) Pivalaldehyd läßt man 3 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des gelben Gemisches weist auf 15e hin.

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4) (Fig. 33): τ=3.31(6) (s); 6.85(3) (m); 7.82(4') (s); 7.87(5') (s); 9.0(6',3') (m) ppm



15e

Fig. 33

Additionsversuch von $\underline{\underline{6b}}_2$ an Pivalaldehyd und reduktiver Cyclisierung von $\underline{\underline{15e}}$ zu $\underline{\underline{10e}}$ (Gl. 40b S. 46). - Zu einer Lösung von 1.522 g (8.4 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ in 15 ml Hexan tropft man bei -10 bis 0 °C eine Lösung von 0.9662 g (11.2 mmol) Pivalaldehyd in 20 ml Hexan. Nach 20 Stunden Stehen bei -30 °C wird dieses Gemisch in 1,5 Stunden zu einer auf 70 °C gebrachten Lösung von 3 ml Ethyldiboran (ca. 20 mmol) in 20 ml Hexan getropft. Anschließend wird 1 Stunde Ethylen durch die Lösung geleitet und BEt_3 abdestilliert. MS des Rückstandes (70 eV: m/e = 239 (M^+, oder Fragment einer höhermolekularen Verbindung); 224 ($M-CH_3$?); 210 ($M-C_2H_5$?)-

8.4.3 Addition an Propiophenon

Additionsversuch von $\underline{\underline{6b}}_2$ an Propiophenon. - Eine Lösung von 5.9 g (32 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ und 5.0 g (37 mmol) Propiophenon in 100 ml Pentan wird 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Destillieren gewinnt man nur die Ausgangssubstanzen wieder zurück.

8.4.4 Addition an Benzaldehyd

Die nahezu analogen Arbeitsweisen zur Darstellung der Produkte $\underline{\underline{7a}}$, $\underline{\underline{7b}}_2$ und $\underline{\underline{7c}}$ sind wie folgt: Zu einer Lösung (Pentan, CCl_4) von Vinylaminoboran tropfte ich bei 0 bis 10 °C so langsam Benzaldehyd zu, daß die Innentemperatur nicht über 10 °C anstieg. Das langsam auskristallisierende Produkt wird nach 1 Tag Stehen bei ca. -10 °C filtriert. Man läßt das Gemisch noch einige Tage bei -10 °C bis zum Ende der Kristallisation stehen. Bei $\underline{\underline{7a}}$ hat es sich als erfolgreicher erwiesen, ohne Lösungsmittel und bei Temperaturen unterhalb 0 °C zu arbeiten. Bei $\underline{\underline{7b}}_2$ und $\underline{\underline{7c}}$ habe ich diese Reaktion auch ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die Kristallisation verlief hierbei be-

reits innerhalb 1 Stunde. Das Gemisch wurde beim Zutropfen von Benzaldehyd aber so dickflüssig, daß es kaum noch gerührt werden konnte. Die Kontrolle der Temperatur wurde erschwert, Folgereaktionen waren nicht auszuschließen.

8.4.4.1 Addition von Diethyl-[N-(1-methylvinyl)-2propanamino]boran (6a) an Benzaldehyd

a) Ohne Lösungsmittel. - Zu 17 g (102 mmol) Diethyl-[N-(1-methylvinyl)-2-propanamino]boran (6a) tropft man bei -5 bis 0 °C unter Rühren 11 g (104 mmol) Benzaldehyd (keine Wärmetönung). Nach 4 h Rühren bei -5 bis 0 °C und 4tägigem Stehen bei -25 °C filtriert man kalt (-30 °C) 13 g einer weißen Festsubstanz von der schwach gelben Lösung. Aus dieser Lösung fällt nach einer Woche Stehen bei -25 °C noch 1.5 g Niederschlag aus. Insgesamt erhält man 14.5 g (52 %) Rohprodukt. Nach Umkristallisation aus Pentan isoliert man 12.8 g (46 %) farbloses, kristallines 7a vom Schmelzpunkt 79 °C.

MS (70 eV): m/e = 273 (M^+, B_1, rel. Int. 17); 258 (B_1, 2); 244 (B_1, 12); 188 (100)

^{1}H-NMR (100 MHz, 30 % CCl_4, Teilspektrum) (Fig. 34): τ = 2.8 (6') (m); 5.35 (6) (dd, J = 4.8 Hz, J = 8.5 Hz); 5.87 (3) (sept, J = 7 Hz); [7.71 (5) (d, J = 4.8 Hz), 7.73 (5') (d, J = 8.5 Hz)]; 8.01 (4') (s); [8.73 (3'/3") (d, J = 7 Hz); 8.78 (3'/3") (d, J = 7 Hz)]; 9.26 (2) (m) ppm im gef. Verhältnis 5.1 : 1.0 : 1.1 : 1.9 : 2.5 : 6.4 : 7.5; ber. 5 : 1 : 1 : 2 : 3 : 6 : 10

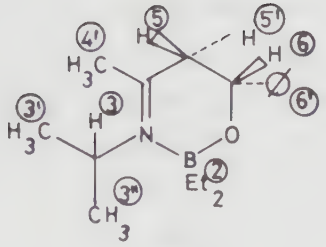


Fig. 34

^{11}B-NMR (32.1 MHz, CH_3CN): δ = +6.6 ppm (Hwb = 150 Hz)

IR (KBr): υ = 1652 cm^{-1} (C=N)

$C_{18}H_{28}BNO$ (273.2)

Ber.	C 74.73	H 10.32	B 3.96	B_C 2.64
Gef.	75.16	9.90	3.95	2.72

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 276 $\pm$14

HZ Ber. 1 Gef. 0.88 (16 h, 73 °C, Propyldiboran)

b) In Pentanlösung. - Zu einer Lösung von 24.5 g (147 mmol) 6a in 70 ml Pentan tropft man bei 10 °C unter Rühren 4 g (40 mmol) Benzaldehyd (keine Wärmetönung, kein Niederschlag). Man destilliert Pentan i. Vak. teilweise ab bis die Kristallisation anfängt und tropft anschließend bei 0 °C noch 11.5 g (106 mmol) Benzaldehyd zu. Man filtriert 11.5 g schwach gelbe 7a und nach 2 Wochen bei -25 °C nochmals 2 g. Insgesamt erhält man 13.5 g

(34 %) Rohprodukt. Nach Umkristallisation aus Pentan isoliert man 9 g (22 %) 7a vom Schmp. 79 °C. Durch Destillation der Mutterlauge erhält man 5.7 g einer Borverbindung [vermutlich Et_2BOBEt_2 und Et_2BOH (MS)], vom Sdp. 20 °C/10 Torr bis 20 °C/0.1 Torr sowie 13.7 g einer farblosen Hauptfraktion vom Sdp. 40 - 50 °C/10 Torr und 7 g gelben Rückstand. Die Hauptfraktion weist auf 4d hin neben einer Borverbindung.

MS (70 eV): m/e = 147 (M^+), 132 (4d); 184 (M^+, Et_2BOBEt_2); 86 (M^+, Et_2BOH)

c) Im kleinen Maßstab, ohne Lösungsmittel, bei 20 - 45 °C. - Zu 4.05 g (24.2 mmol) 6a tropft man bei 0 °C 10 ml Benzaldehyd (100 mmol). Eine Wärmetönung beobachtet man erst beim Erwärmen der Lösung auf 20 °C (Wärmetönung von 20 - 45 °C). Durch Destillation i. Vak. erhält man 0.5 g Vorlauf vom Sdp. 42 - 45 °C/10^{-1} Torr, 1.3 g Zwischenfraktion vom Sdp. 70 - 75 °C/10^{-1} Torr und 3 g braunen, viskosen Rückstand. Der Vorlauf ist ein Gemisch in dem Azomethin 4d nachzuweisen ist (MS, M^+ = 147). Die Zwischenfraktion ist ein komplexes Gemisch. Eine der Komponenten ist Verbindung 15a (MS, M^+ = 187). Der Rückstand ist nicht untersucht worden.

8.4.4.2 Addition von Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6b}}_2$) an Benzaldehyd

a) ^{1}H-NMR-spektrometrische Verfolgung der Addition von (Z)- und (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ an Benzaldehyd bei 0 °C. Ansatz in beiden Fällen ein äquimolares Gemisch aus Benzaldehyd und (Z/E)-$\underline{\underline{6b}}_2$.

1. (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ = 55 : 45

Reaktionszeit	% Anteil im Gemisch			
	$\underline{\underline{6b}}_2$		$\underline{\underline{7b}}_2$	
[Min.]	(Z) :	(E) :	erythro :	threo
0	55	45	0	0
60	51	0	36	13
110	15	0	56	29
160	6	0	62	32
250	4	0	65	31

2. (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ = 80 : 20

Reaktionszeit	% Anteil im Gemisch			
	$\underline{\underline{6b}}_2$		$\underline{\underline{7b}}_2$	
[Min.]	(Z) :	(E) :	erythro :	threo
0	80	20	0	0
60	65	0	26	9
115	36	0	45	19
165	28	0	48	24
220	21	0	53	26
330	7	0	65	28

b) Bei 0 - 5 °C in CCl_4-Lösung; Darstellung von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$. - Zu 12.4 g (69 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ (Z) : (E) = 55 : 45 in 100 ml CCl_4 tropft man bei 0 - 5 °C 8.0 g (75 mmol) Benzaldehyd. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. (0 °C) filtriert man das auskristallisierte Produkt (7.6 g) ab. Innerhalb von 4 Wochen bei 0 °C kristallisieren noch 2 g aus. Nach Umkristallisieren aus Pentan/CCl_4 = 10 : 1 isoliert man 9.6 g (49 %) farbloses, kristallines erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ vom Schmp. 83 °C.

MS (70 eV): m/e = 287 (M^+, B_1, rel. Int. 11); 272 (B_1, 38); 258 (B_1, 9); 202 (100)

^{1}H-NMR (100 MHz, 30 % CCl_4, Teilspektrum) (Fig. 35) : τ = 2.8 (6'-9) (m); 5.16 (6) (d, J = 2.5 Hz); 5.82 (3) (sept., J = 7.0 Hz; 7.66 (5) (q, J = 7.0 Hz); 7.90 (4') (s); 8.72 (3',3'') (d, J = 7.0 Hz); 9.16 (5') (d, J = 7.0 Hz); 9.2 (2,2') (m) ppm im gef. Verhältnis 5.2 : 1.0 : 0.9 : 0.9 : 3.0 : 6. 0 : 11.8; ber. 5 : 1 : 1 : 1 : 3 : 6 : 13

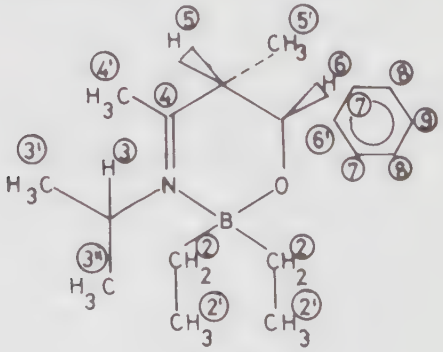


Fig. 35

^{13}C-NMR (15.09 MHz, CCl_4) (Fig. 35 : τ = 180.0 (C^4), 143.4 ($C^{6'}$); {127.5 + 126.0 + 125.8 (C^7, C^8, C^9)} , {68.1 + 50.9 + 46.6 (C^3, C^5 C^6)} ; {23.0 + 21.1 + 20.5 + 12.1 ($C^{3'}$, $C^{3''}$, $C^{4'}$, $C^{5'}$)} ; 9 (C^2); 10.0 ($C^{2'}$) ppm

^{11}B-NMR (32.1 MHz, CH_3CN): δ = 6.6 ppm (Hwb = 110 Hz)

IR (KBr): υ = 1645 (C=N) cm^{-1}

$C_{18}H_{30}BNO$ (287.2)

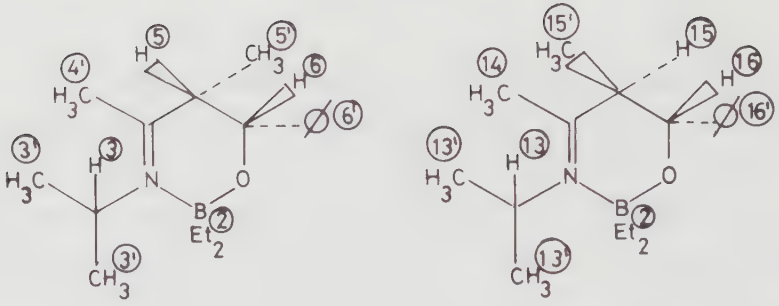
Ber.	C 75.26	H 10.52	B 3.76	B_C 2.51
Gef.	75.90	10.55	3.83	2.56

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 280 $\pm$14

HZ: Ber. 1 Gef. 0.99 (3 h, 71 °C, Propyldiboran)

c) Bei 0 - 5 °C, ohne Lösungsmittel, Darstellung von (eryhtro/threo)-$\underline{\underline{7b}}_2$. - Zu 4.2 g (24 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ tropft man in 45 Min. bei 0 - 6 °C IT 2.7 g (27 mmol) Benzaldehyd. Nachdem das gelbe Gemisch in 30 Min. auf Raumtemperatur gebracht worden ist, zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum ein (erythro/threo)-$\underline{\underline{7b}}_2$-Gemisch im Isomerenverhältnis 2 : 1.

^{1}H-NMR (60 MHz, 88 % $\underline{\underline{7b}}_2$, 12 % Benzaldehyd)(Fig. 36): τ = 2.7 (6'),(16') (m); [5.12 (6) (d, J = 2.5 Hz); 5.54 (16) (d, J = 9.0 Hz), Verhältnis 6 : 16 = 65 : 35]; [5.83 (3) (m); 5.95 (13) (m)]; [7.69 (5),(15) (m); 8.03 (4') (s); 8.12 (14') (s); Verhältnis 4' : 14' = 65 : 35]; [8.78 (3') (d, J = 7.0 Hz); 8.96 (13') (d. J = 6.5 Hz); 9.2 (2),(5'),(15') (m)] ppm im gef. Verhältnis 5.8 : [0.9] : [0.9] : [4.0] : [19.0]; ber. 5.6 : 1 : 1 : 4 : 19



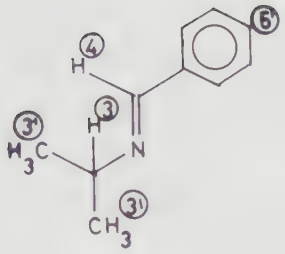
erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ threo-$\underline{\underline{7b}}_2$

Fig. 36

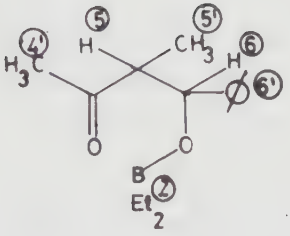
Das Gemisch läßt man 5 Tage bei -80 °C stehen und nimmt wieder ein praktisch unverändertes ^{1}H-NMR-Spektrum auf.

^{1}H-NMR (100 MHz, Teilspektrum) (Fig. 36): τ = 2.8 (6'),(16') (m); [5.15 (6) (d, J = 2.5 Hz); 5.54 (16) (d, J = 9.0 Hz), Verhältnis 6 : 16 = 67 : 33 [5.87 (3) (m); 5.94 (13) (m)]; 7.71 (5),(15) (m); [8.05 (4') (s); 8.14 (14') (s), Verhältnis 4' : 14' = 67 : 33]; 8.81 (3'),(13') (m); 9.2 (2),(5'),(15') (m) ppm im gef. Verhältnis 5.7 : [1.0] : [1.0] : 1.1 : [2.6] : [6.8] : 11.9; ber. 5.6 : 1 : 1 : 1 : 3 : 6 : 14

d) Bei 20 - 30 °C in Pentanlösung. - Zu einer Lösung von 0.8 g (4.5 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ in 10 ml Pentan fügt man bei 20 °C eine Lösung von 0.85 g (8 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Pentan. Unter Wärmetönung (bis 30 °C) färbt sich die Lösung gelb. Nach Abdestillieren von Pentan, Sdp. < 20 °C/10 Torr erhält man die Verbindung $\underline{\underline{4d}}$ und $\underline{\underline{9b}}_2$ im Verhältnis 75 : 25 (^{1}H-NMR) (Isomerenverhältnis Verbindung $\underline{\underline{9b}}_2$ erythro : threo = 60 : 40, s. Tabelle 31), neben nicht identifizierten Verbindungen. Kein $\underline{\underline{7b}}_2$ nachzuweisen.



4d



9b$_2$

Fig. 37

Tabelle 31

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4) (Fig. 37): τ-Werte in Tabelle

Proton → / Verbindung ↓	④	6'	6	③	⑤	4'
4d	1.83 (s)	2.2-		6.57 (sept, J = 6.4 Hz)		
erythro 9b$_2$		2.9 (m)	4.73 (d, J = 6.5 Hz)		7.1 - 7.6 (m)	8.17 (s)
threo 9b$_2$			4.9 (d, J= 9 Hz)			7.88 (s)
Verhältnis:			60/40			60/40

Proton → / Verbindung ↓	3'	5'	2
4d	8.79 (d, J = 6.4 Hz)		
erythro 9b$_2$		8.90 (d, J = ca. 7 Hz)	9.16 (m, schmal)
threo 9b$_2$		9.26 (d, J = ca. 7 Hz)	

$\underline{\underline{4d}}$	④	: ③	: ③'	$\underline{\underline{9b}}_2$	⑥	: ⑤	: ④'
gef.:	0.8	: 0.8	: 6.4	gef.:	1.1	: 0.9	: 3.0
ber.:	1	: 1	: 6	ber.:	1	: 1	: 3

$$\underline{\underline{4d}} : \underline{\underline{9b}}_2 \left[\text{aus Int. (1.83)} : \frac{\text{Int. (8.17 und 7.88)}}{3} \right] = 75 : 25$$

e) Bei 150 °C. - Zu einer Lösung von 6.2 g (35 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ in 15 ml Pentan wird bei -10 °C bis 0 °C eine Lösung von 4.0 g (38 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Pentan getropft. Nach Abdestillieren von Pentan wird die Flüssigkeit 5 Stunden auf 150 °C (Bad) gehalten. Durch Destillation i. Vak. erhält man 7 g einer gelben Flüssigkeit vom Sdp. 80 - 100 °C/10^{-3} Torr, in dem $\underline{\underline{15b}}$ nachweisbar ist (MS).

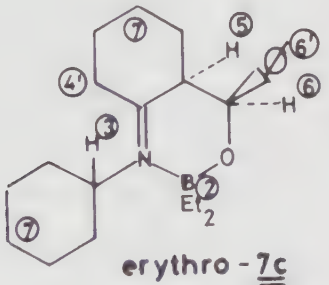
MS (70 eV: m/e = 201 (M^+, rel. Int. 89), 200 (94), 186 (100), 158 (62), 144 (83)

8.4.4.3 Addition von Diethyl-(N-1-cyclohexylidencyclohexylamino)-boran ($\underline{\underline{6c}}$) an Benzaldehyd

Zu 105,3 g (426 mmol) Diethyl-(N-1-cyclohexyliden-cyclohexylamino)-boran ($\underline{\underline{6c}}$) in 300 ml Pentan tropft man unter Rühren bei 10 °C 5 g (50 mmol) Benzaldehyd und erwärmt das Gemsich langsam. Bei 14 °C IT entsteht ein weißer Niederschlag unter schwacher Wärmetönung (15 °C IT). Innerhalb von 3 h werden unter Rühren noch 53 g (490 mmol) Benzaldehyd bei IT 13 - 15 °C zugetropft, wobei $\underline{\underline{7c}}$ nach und nach ausfällt. Nach Filtration und Waschen der weißen Festsubstanz mit Pentan isoliert man 145 g (97 %) erythro-$\underline{\underline{7c}}$ (^{1}H-NMR) vom Schmp. 93 °C.

MS (70 eV): m/e = 353 (M^+, B_1, rel. Int. 13); 324 (B_1, 14); 268 (100); 178 (17); 91 (32)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4) (Fig. 38): = 2.70 (6') (m); 5.01 (6) (d, J = 3 Hz); 6.28 (3) (breit m); 6.79 (5) (m) ; 7.76 (4') (m); 8.36 (7) (m) ; 9.2 (2) (m) ppm im gef. Verhältnis 5.5 : 0.4 : 1.3 : 18.6 : 10.2; ber. 5 : 1 : 2 : 18 : 10



erythro - 7c

Fig. 38

^{11}B-NMR (32.1 MHz, THF): δ = 7.1 ppm (Hwb = 200 Hz)

IR (KBr): υ = 1645 (C=N) cm^{-1}

$C_{23}H_{36}BNO$ (353.3) Ber. B 3.06 B_C 2.04 Gef. B 3.04 B_C 2.41

HZ: Ber. 1 Gef. 1.00 (1 1/2 h, 70 °C, Propyldiboran)

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 348 $\pm$17

8.4.5 Addition an Aceton

8.4.5.1 Additionsversuch von Diethyl-[N-(1-methylvinyl)-2-propanamino-]boran (6a) an Aceton.

Ein Gemisch von 1.6 g (10 mmol) 6a und 7.9 g (136 mmol) abs. Aceton hat sich nach 3 Wochen Stehen bei Raumtemperatur braungelb gefärbt. Überschüssiges Aceton wird i. Vak. (10 Torr) abgezogen. Der Rückstand ist ein Gemisch vieler Verbindungen, in dem 8a nicht nachweisbar ist.

MS (70 eV): m/e = 244 (rel. Int. 1); 204 (1.5); 164 (5); 139 (M^+ ?, 5); 125 (27); 98 (53); 57 (100)

8.4.5.2 Additionsversuche von Diethyl [-N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6}}b_2$) an Aceton

Bei der Addition von Diethyl-[N-(1-methylpropyliden)-2-propanamino]-boran ($\underline{\underline{6}}b_2$) an Aceton zu $\underline{\underline{8}}b_2$ konnte bisher nur eine Ausbeute von maximal 36 % erreicht werden. Die verschiedenen Reaktonsbedingungen sind in Tabelle 32 zusammengefaßt. Bei allen Versuchen habe ich ein (Z/E)-$\underline{\underline{6}}b_2$-Gemisch [(Z) : (E) = 55 : 45] eingesetzt.

Tabelle 32 Reaktionsbedingungen der Addition von $\underline{\underline{6}}b_2$ an Aceton

Mol.-Verh. $\underline{\underline{6}}b_2$: Aceton (mmol)		T_{max} [°C]	Zeit	Ausbeute bez. auf einges. Verb. $\underline{\underline{8}}b_2$ [%] (mmol)	Nicht umgesetztes $\underline{\underline{6}}b_2$ in % der eingesetzten Menge (mmol)	Aceton (mmol)
1 (9)	15 (136)	25	3 Wochen	-	-	-
1 (102)	1 (104)	25	5 Wochen	22 (22)	Spur	± 25
1.3 (101)	1 (74)	25 36	3 Tage 1 h	20 (15)	58 (59)	45 (35)
1 (98)	1 (102)	25 36	2 Tage 8 h	23 (23)		
1 (104)	2 (204)	55	2 Tage	-	-	-
1 (70)	3.5 (250)	60-70	2 h	8.5	-	±200

Bei allen Versuchen entstand ein komplexes Gemisch hochmolekularer Produkte (MS); bei den beiden letzten Versuchen wurden keine anderen Produkte nachgewiesen.

Die besten Erfolge werden erreicht, wenn ein äquimolares Gemisch von $\underline{\underline{6b}}_2$ und Aceton in Pentanlösung unter Rückfluß erhitzt wird. Bei Raumtemperatur kristallisiert $\underline{\underline{8b}}_2$ anschließend langsam aus.

a) Bei Raumtemperatur mit Überschuß Aceton. - Ein Gemisch von 1.6 g (9 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ und 7.9 g (136 mmol) abs. Aceton hat sich nach 3 Wochen Stehen bei Raumtemperatur gefärbt. Überschüssiges Aceton wird i. Vak. (10 Torr) abgezogen. Der Rückstand ist ein Gemisch, in dem Diethyldiboroxyd nachweisbar ist sowie eine N- und B-haltige Verbindung vom Mol.-Gew. 139; $\underline{\underline{6b}}_2$ oder $\underline{\underline{8b}}_2$ sind nicht nachzuweisen.

MS (70 eV): m/e = 154 (M^+, Diethyldiboroxyd, rel. Int. 0.5); 139 (M^+, 9); 125 (100); 112 (21); 98 (87)

b) Bei Raumtemperatur in Pentanlösung. - Ein Gemisch von 5.9 g (102 mmol) Aceton, 18.9 g (104 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ und 400 ml Pentan läßt man 5 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Nach Abdestillieren von Pentan und 2 g nichtreagiertem Aceton vom Sdp.< 22 °C/10 Torr kristallisiert $\underline{\underline{8b}}_2$ aus. Nach dem Umkristallisieren aus Pentan isoliert man 5.3 g (22 %, bezogen auf eingesetzt $\underline{\underline{6b}}_2$) farbloses kristallines $\underline{\underline{8b}}_2$ vom Schmp. 82 °C. Bei der Destillation der Mutterlauge erhält man 7 g eines Gemisches der Azomethine $\underline{5a}$ ($\underline{5a}$ ca. 22 mmol, $\underline{5b}$ ca. 44 mmol) vom Sdp. 20 - 32 °C/10 Torr bis 75 °C/0.1 Torr. Dieses Gemisch vieler Verbindungen wurde nicht näher untersucht.

Analyse $\underline{\underline{8b}}_2$

MS (70 eV: m/e = 239 (M^+, B_1, rel. Int. 0.5); 224 (B_1, 3); 210 (B_1, 57); 154 (100)

^{1}H-NMR (100 MHz, 30 % CCl_4, Teilspektrum) (Fig. 39): τ = 5.74 (3) (sept, J = 7.2 Hz); 7.76 (4') (s); 7.97 (5) (q, J = 7.1 Hz); [8.64 (3'/3") (d, J = 7.2 Hz); 8.68 (3'/3") (d, J = 7.2 Hz)] ; [8.84 (5') (d, J = 7.1 Hz); 8.90 (6'/6") (s); 8.96 (6'/6") (s)]; 9.3 (2),(2') (m) ppm im gef. Verhältnis 1.0 : 2.7 : 1.2 : [5.9] : [9.2] : 5.4 ber. 1 : 3 : 1 : 6 : 9 : 10

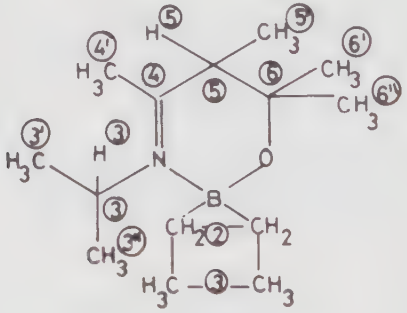


Fig. 39

^{13}C-NMR (15.09 MHz, CCl_4)(Fig. 39): τ = 180.2 (C^4), 66.9 (C^6), {50.8 + 50.4 (C^3), C^5)} ,{29.4 + 28.8 ($C^{6'}$, $C^{6''}$)},{24.3 + 20.9 + 20.5 + 14.3 ($C^{3'}$, $C^{3''}$, $C^{4'}$, $C^{5'}$)}, 15 (C^2), 10.7 ($C^{2'}$) ppm

^{11}B-NMR (32.1 MHz, CH_3CN): δ = 4.5 ppm (Hwb = 6.0 Hz)

IR (KBr): ν = 1650 (C=N) cm^{-1}

$C_{14}H_{30}BNC$ (239.2) Ber. B 4.52 B_C 3.01 Gef. B 4.59 B_C 2.88

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 240 $\pm$12

HZ: Ber. 1 Gef. 1.00 [3 h, 80 °C, Propyldiboran (6)]

c) Unter Pentanrückfluß (1 h) (und 3 Tage Stehen bei 20 - 25 °C). Ein Gemisch von 18.4 g (101 mmol) $\underline{\underline{6}}b_2$, 4.3 g (74 mmol) Aceton und 100 ml Pentan wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach 3 Tage Stehen bei 20 - 25 °C und Abdestillieren von Pentan kristallisieren 3.5 g (Ausb. 35 %, Umsatz 58 %) $\underline{\underline{8}}b_2$ vom Schmp. 82 °C. Durch Destillation der gelben Mutterlauge erhält man nach ca. 2 g (35 mmol = 45 %) Aceton und 2.4 g Zwischenfraktion vom Sdp. 40 - 66 °C/10 Torr 10.6 g (58 %) nicht umgesetzte (Z)-$\underline{\underline{6}}b_2$ vom Sdp. 66 - 80 °C/10 Torr und 4 g gelben Rückstand.

$\underline{\underline{8}}b_2$: ^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4, Teilspektrum) (s. Fig. 39): τ = 5.75 ③ (sept, J = 7.2 Hz); 7.71 ④ (s); 7.90 ⑤ (q ?); [8.64 (3'/3") (d); 8.68 (3'/3") (d)]; [8.85 ⑤' (d, J = 7.2 Hz); 8.91 (6'/6") (s); 8.97 (6',6") (s)]; 9.0 ②,②' (m) ppm im gef. Verhältnis 1.0 : 3.0 : 1.2 : [5.6] : [9.2] : 5.9; ber. 1 : 3 : 1 : 6 : 9 : 10

d) Unter Pentanrückfluß (8 h). - Ein Gemisch von 17.8 g (98 mmol) $\underline{\underline{6}}b_2$, 6.95 g (102 mmol) Aceton und 120 ml Pentan wird 8 h unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Tage Stehen bei 20 - 25 °C und Abdestillieren von Pentan fängt die Kristallisation an. Man läßt das Gemisch 12 Stunden bei -30 °C stehen und filtriert 5.2 g (22 mmol) kristallines $\underline{\underline{8}}b_2$. Aus der nicht weiter untersuchten Mutterlauge kristallisieren noch weitere 0.2 g $\underline{\underline{8}}b_2$. Insgesamt erhält man 5.4 g (23 % bezogen auf eingesetzt $\underline{\underline{6}}b_2$) farbloses kristallines $\underline{\underline{8}}b_2$

e) In Hexanlösung bei 50 - 55 °C. - Eine Lösung von 18.8 g (104 mmol) $\underline{\underline{6b}}_2$ und 11.9 g (204 mmol) Aceton in 100 ml Hexan wird 2 Tage auf 50 - 55 °C gehalten. Nachdem das Hexan teilweise abgezogen ist, läßt man das Gemisch einige Tage mit Impfkristallen $\underline{\underline{8b}}_2$ bei -30 °C stehen. Nach Abdestillieren von Hexan und nichtreagiertem Aceton erhält man i. Vak. 16.6 g eines Gemisches vieler Produkte vom Sdp. 20 - 45 °C/0.03 Torr und 1.6 g rotbraunen Rückstand. $\underline{\underline{8b}}_2$ ist nicht nachzuweisen (^{1}H-NMR).

8.4.6 Übersicht der analytisch-chemischen Daten der Verbindung $\underline{\underline{7a}}$ - $\underline{\underline{c}}$ und $\underline{\underline{8b}}_2$

C-, H- und B- Analysen, B_C-Werte von $\underline{\underline{7a}}$ - $\underline{\underline{c}}$ und $\underline{\underline{8b}}_2$

Die Bestimmungen von C und H wurden nach Liebig durchgeführt (Tabelle 33).

Die Borgehalte wurden flammenspektrophotometrisch bestimmt (Tabelle 33).

Der Gehalt an B_C-Verbindungen durch Oxidation mit Trimethylamin-N-oxid konnte in siedendem Benzol durchgeführt werden (Tabelle 33).

Die Bestimmung der B-N-Bindungen führte in Benzol zu keinem Ergebnis und in Toluol zu nicht reproduzierbaren Werten.

Tabelle 33 C-, H- und B-Analysen und B_C-Werte

Verbindung		C	H	B	B_C
7a	ber.:	74.73	10.32	3.96	2.64
	gef.:	75.16	9.90	3.95	2.72
$7b_2$	ber.:	75.26	10.52	3.76	2.51
	gef.:	75.90	10.55	3.83	2.56
7c	ber.:			3.06	2.04
	gef.:			3.04	2.41
$8b_2$	ber.:			4.52	3.01
	gef.:			4.59	2.88

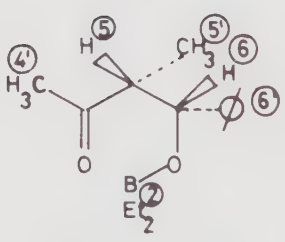
8.5. Transaminierung von N (3-Diethylboryloxy)-3-phenyl-1,2-dimethyl)-propyliden-2-propanamin ($7b_2$) mit Benzaldehyd

a) (erythro/threo)-$7b_2$ in CCl_4-Lösung bei 20 °C. - Von einer 50proz. Lösung von $7b_2$ (eryhtro : threo = 60 : 40) in CCl_4 wird nach 3 Tage Stehen bei 20 °C ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Threo-$7b_2$ ist verschwunden, erythro-$7b_2$ noch nicht.

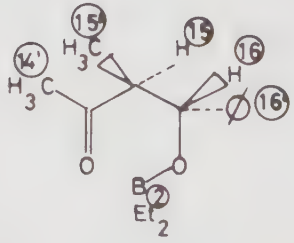
Von Verbindung $9b_2$ hat sich hauptsächlich das threo-Isomer gebildet (^{1}H-NMR).

^{1}H-NMR (100 MHz, 30 % CCl_4, Teilspektrum) (Fig. 40): τ = 4.73(6) (d, J = 6.3 Hz); 4.97(16) (d, J = 9.3 Hz), 6 : 16 = 20 : 80

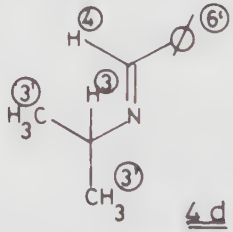
b) erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ in Pentan bei 20 °C. - Ein Gemisch von 1.35 mmol erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ und 1.35 mmol Benzaldehyd in 10 ml Pentan läßt man eine Woche bei 20 °C stehen. Eine Probe enthält dann $\underline{\underline{4d}}$ und $\underline{\underline{9b}}_2$ im Verhältnis 70 : 30 (Tabelle). $\underline{\underline{7b}}_2$ ist nicht mehr nachzuweisen.



erythro-$\underline{\underline{9b}}_2$



threo-$\underline{\underline{9b}}_2$



$\underline{\underline{4d}}$

Fig. 40

Tabelle 34

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4) (Fig. 40): τ-Werte in Tabelle

Proton → / Verbindung ↓	④	⑥' / ⑯'	⑥ / ⑯	③	⑤ / ⑮
4d	1.83 (s)	2.2 -		6.57 (sept, J = 6.2 Hz)	
erythro-9b$_2$		2.9 (m)	4.72 (d, J = 6.5 Hz)		7.23 (m)
threo-9b$_2$			4.95 (d, J = 9.3 Hz)		7.45 (m)
Verhältnis:			67 / 33		70 / 30

Proton → / Verbindung ↓	④' / ⑭'	③'	⑤' / ⑮'	②
4d		8.80 (d, J = 6.2 Hz)		
erythro-9b$_2$	8.17 (s)		8.90 (d, J = ca. 7 Hz)	9.14 (m, schmal)
threo-9b$_2$	7.88 (s)		9.25 (d, J = ca. 7 Hz)	
Verhältnis:	67 / 33			

4d	④ :	③ :	③'	9b	⑥ :	⑤ :	④'
gef.:	0.8 :	0.8 :	6.4	gef.:	0.8 :	0.8 :	3.4
ber.:	1 :	1 :	6	ber.:	1 :	1 :	3

$$\text{4d} : \text{9b}_2 \left[\text{aus Int. (1.83)} : \frac{\text{Int. (8.17 und 7.88)}}{3} \right] = 70 : 30$$

c) erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ in CCl_4-Lösung bei -30 bis -10 °C. - Eine 30proz. Lösung von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ und Benzaldehyd (1 : 1) in CCl_4 läßt man 1 Woche bei -10 °C und 1 Woche bei -30 °C stehen. Ein ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Gemisches zeigt, daß $\underline{\underline{7b}}_2$ noch vorhanden ist und daß sich $\underline{\underline{4d}}$ und $\underline{\underline{9b}}_2$ gebildet haben. Von $\underline{\underline{9b}}_2$ hat sich das erythro-Isomer gebildet. Ob auch threo-$\underline{\underline{9b}}_2$ entstanden ist, kann man im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht erkennen, weil die Signale des Protons H^6 von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ und H^{16} vom threo-$\underline{\underline{9b}}_2$ beim gleichen τ-Wert erscheinen, und zwar bei $\tau \sim 5$ ppm. Ebenso liegt das Methyldublett CH_3 (4') von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ beim gleichen τ-Wert (7.37 ppm) wie CH_3 (14') von threo-$\underline{\underline{9b}}$ (Vergleichsspektren Fig. 13 und 15). Nach weiterem 1 Woche Stehen bei -10 °C und 2 Wochen bei -30 °C ist erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ verschwunden. Im Gemisch wird nur das erythro-Isomer von Verbindung $\underline{\underline{9b}}_2$ nachgewiesen (^{1}H-NMR); threo-$\underline{\underline{9b}}_2$ hat sich nicht gebildet.

^{1}H-NMR (60 MHz, Teilspektrum) (Fig. 40): τ = 8.1 - 8.9 (6') (m); 4.64 (6) (d, J = 6 Hz); 7.23 (5) (q, J = 6 Hz); 8.15 (4') (s) ppm; keine Signale bei 4.94 und 7.89 ppm (threo-$\underline{\underline{9b}}_2$)

Versuch, $\underline{\underline{4d}}$ und $\underline{\underline{9b}}$ präparativ darzustellen. - 20.8 g (84.5 mmol) $\underline{\underline{7b}}_2$ (erythro : threo = 65 : 35) läßt man 3 Wochen bei 20 °C stehen. Durch Destillation i. Vak. erhält man 2.8 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. < 25 °C/0.05 Torr ($\underline{\underline{4d}}$ + unbekannte Borverbindungen) und 2.0 g (16 %) $\underline{\underline{4d}}$ vom Sdp. 25 - 35 °C/10^{-2} Torr. Aus dem Rückstand kristallisieren 6.6 g (32 %) erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$. Es bleiben 7.6 g einer gelben, viskosen Masse übrig, aus der durch Destillation i. Vak. 5.0 g Flüssigkeit erhalten werden

(Sdp. 30 - 83 $^{o}C/10^{-3}$ Torr) neben 2.6 g eines braunen Rückstandes. In dieser destillierten Flüssigkeit sind, neben vielen hochmolekularen Produkten, auch Verbindungen 15b und 4d nachzuweisen (MS).

MS (70 eV): m/e = 201 (M^+ 15b); 147 (M^+ 4d)

MS 4d (70 eV): m/e = 147 (M^+, rel. Int. 43); 132 (100), 105 (35), 57 (47)

Transiminierung von 7b zu 9b; reduktive Cyclisierung von $9b_2$ zu 13b bzw. Eliminierung von Diethylborsäure aus 9b und anschließender reduktiver Cyclisierung zu 13a. - Ein Gemisch von 23.8 g (131 mmol) $6b_2$ und 50.3 g (477 mmol) Benzaldehyd wird nach einer Woche Stehen bei 20 ^{o}C i. Vak. destilliert. Man erhält 36.4 g einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. bis 31 $^{o}C/10^{-2}$ Torr), in der etwa 100 bis 120 mmol 4d (Ausb. 80 - 90 % ^{1}H-NMR), neben 37 g gelbliche Flüssigkeit, in der 9b nachzuweisen ist (^{1}H-NMR). Man erhitzt die gelbliche Flüssigkeit 2 h mit 20 ml (ca. 250 mmol) Ethyldiboran(6) auf 60 - 70 ^{o}C und leitet 1 h bei 60 ^{o}C Ethylen durch die Lösung. Durch Destillation i. Vak. erhält man neben 16.3 g eines nicht näher untersuchten gelben Rückstandes 18.6 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 60 - 70 $^{o}C/10^{-3}$ Torr, die hauptsächlich 13a und 13b enthält (GC 90 %). Gesamtausbeute an 13a und 13b = 60 %.

GC/MS-Kombinationsanalyse

$13a_1$ (4.6 %) MS (70 eV): m/e = 202 (M^+, rel. Int. 1.5), 146 (30), 117 (100), 104 (50)

$\underline{\underline{13a}}_2$ (2 Isomere 3.8 und 13.5 %) MS (70 eV): m/e = 202 (M^+, rel. Int. 3.5), 146 (36), 131 (100), 117 (12)

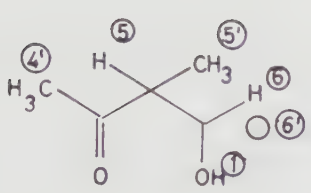
$\underline{\underline{13b}}$ (4 Isomere 36.3, 9.6, 19.6 und 12.6 %) MS (70 eV): m/e = 218 (M^+, rel. Int. 7), 189 (19), 117 (17), 107 (100)

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4, Signallagen der Dioxaborinane) (s. Fig. 17): τ = 2.84 (6') (m); 4.93 (6A) (d, J = 2.8 Hz); 5.05 (6B) (d, J = 4.5 Hz); 5.37 (6C) (d, J = 7.0 Hz); 5.70 (6D) (d, J = 10.0 Hz); 5.76 (4A) (q, J = 2.5 Hz); 6.14 (4C) (q, J = 6.5 Hz); 6.20 (4D) (q, J = 12.0 Hz); 6.38 (4B) (q, J = 3.0 Hz); 8.21 (5) (m); 8.7 - 9.4 (2),(4'),(5') (m) ppm

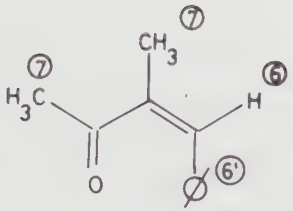
8.6. Saure Hydrolyse von erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$

Ein Gemisch von 1.7 g (6.2 mmol) N-[(3-Diethylboryloxy-3-phenyl-1,2-dimethyl)-propyliden]-2-propanamin (erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$) und 35 ml Essigsäure wird 12 h bei 45 °C gerührt. Anschließend werden 50 ml Wasser und 50 ml Ether zugefügt, extrahiert und die Wasserschicht mit Ether gewaschen. Die vereinigten Ether-Phasen werden mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren vom Ether und anschließender Entborylierung mit Methanol erhält man durch Destillation des Rückstands 0.35 g einer farblosen Flüssigkeit, in der etwa 1.4 mmol $\underline{\underline{16a}}$ (erythro : threo = 2 : 3) und 0.6 mmol $\underline{14}$ enthalten sind (^{1}H-NMR). Gesamtausbeute $\underline{14}$ + $\underline{\underline{16a}}$ aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ = 30 %. (Fig. 41)

MS (70 eV): m/e = 178 [M^+ ($\underline{\underline{16a}}$), rel. Int. 1.5], 163 (1.5), 160 [M^+ ($\underline{14}$, 37], 145 (17), 117 (47), 106 (46), 72 (54), 43 (100)



16a



14

Fig. 41

Tabelle 35

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4, Teilspektrum (Fig. 41): -Werte in Tabelle

Proton →	⑥'	⑥	①	⑤
Verbindung ↓				
14	2.6 -			
erythro-16a	2.9 (m)	5.11 (d, J = 4.0 Hz)	6.06 (s, breit)	7.40 (d von q, J = 7.2 und 9.0 Hz)
threo-16a		5.45 (d, J = 9.2 Hz)		7.25 (d, q, J = 7.2 und 4.0 Hz)
Verhältnis:		40 / 60		40 / 60

Proton →	④'	⑦	⑤'
Verbindung ↓			
14		8.08 (d, J = 1.2 Hz) 8.10 (d, J = 1.2 Hz)	
erythro-16a	7.74 (s)		9.04 (d, J = 7.2 Hz)
threo-16a	7.93 (s)		9.30 (d, J = 7.2 Hz)
Verhältnis:	40 / 60		

16a	⑥	:	①	:	⑤	:	④'	:	⑤'
gef.:	0.9	:	0.9	:	1.2	:	2.7	:	3.3
ber.:	1	:	1	:	1	:	3	:	3

$$16a : 14 \left[\text{aus } \frac{\text{Int. (7.74 und 7.93)}}{3} : \frac{\text{Int. (8.08 und 8.10)}}{6} \right] = 70 : 30$$

8.7 Reduktive Cyclisierung von ß-Diethylboryl-oxyiminen mit Ethyldiboran (6)

8.7.1 Reduktive Cyclisierung von 7a mit Ethyldiboran (6) zu 10a

a) Im kleinen Maßstab. - Man erhitzt 0.773 g (2.83 mmol) 7a und 0.973 g (11.08 °/oo $H^{\ominus}$ = 10.78 mmol) Ethyldiboran (6) 4 Stunden auf 70 - 80 °C. Die Lösung wird zuerst intensiv gelb und nach 30 Min. farblos. Anschließend leitet man 1 Stunde bei 60°C Ethylen bis zur Sättigung durch die Lösung und destilliert i. Vak. die Fraktion vom Sdp. < 80 °C/10 Torr ab. Man erhält 10a als einen grauweißen, trüben Rückstand.

MS (70 eV): m/e = 245 (M^+, B_1, rel. Int. 7.6), 230 (B_1, 100, 174 (6), 104 (11.5), 70 (55)

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4), vgl. Fig. 42: τ = 2.8 (6') (m); [5.06 (6A) (d, d, $J_{6,5}$ = 3.5 Hz, $J_{6,5'}$ = 12 Hz); 5.25 (6B) (d, d, $J_{6,5}$ = 3.5 Hz, $J_{6,5'}$ = 8.5 Hz), A : B = 2 : 3]; [6.49 (3A) (sept, J = 6.6 Hz); 6.56 (3B) (sept, J = 6.6 Hz); 6.8 (4) (breit m)]; [8.01 (5) (breit m); 8.4 (5') (breit m)] und 9.0 (2), (3'), (4') (m) ppm im gef. Verhältnis 5.1 : [0.9] : [2.0] : [2.2] : 13.8; ber. 5 : 1 : 2 : 2 : 14

b) Unmittelbar nach der Darstellung von 7a aus 6a. - Man tropft bei 0 °C 9.1 g (90 mmol) Benzaldehyd zu einer Lösung von 14.9 g (89 mmol) 6a in 55 ml Heptan und bringt die Lösung in 1 Stunde auf 20 °C. Es wird keine Wärmetönung oder Niederschlagsbildung beobachtet. Anschließend werden unter Rühren bei 20 °C langsam 8.7 g (15 °/oo $H^{\ominus}$ = 130 mmol) Ethyldiboran (6) zugetropft (Wärmeentwicklung und intensive Gelbfärbung der Lösung). Man erwärmt das Gemisch noch 2 Stunden bis auf 70 °C (Gelbfärbung verschwindet nicht

ganz) und leitet anschließend Ethylen bis zur Sättigung durch die Lösung. Nach Abdestillieren des Vorlaufs (Sdp. < 100 °C/ 10 Torr) und 6.2 g einer Zwischenfraktion vom Sdp. 45 - 75 °C 10^{-1} Torr (19b) erhält man 7.7 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 75 - 90 °C/10^{-1} Torr, die 10a enthält. Der gelbe Rückstand (3.6 g) und die beiden anderen Fraktionen enthalten 10a nicht (^{1}H-NMR). Das 10a enthaltende Gemisch wird über eine 5 cm lange (Ø 1 cm) Vigreuxkolonne destilliert. Man erhält nach 2.1 g Vorlauf vom Sdp. 60 - 70 °C/10^{-1} Torr 4.09 g (17 %) reines (GC) 10a vom Sdp. 70 - 78 °C/10^{-3} Torr neben einigen Tropfen zähflüssigen Rückstands.

MS (70 eV): m/e = 245 (M^+, B_1, rel. Int. 4); 230 (B_1, 100); 174 (9), 104 (29), 70 (100)

GC: Reinheit 96.3 %, 2 Isomere im Verhältnis 51 : 49

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4), vgl. Fig.42 : τ = 2.8 (6') (m); [5.06 (6A) (d,d, $J_{6,5}$ = 3.5 Hz, $J_{6,5'}$ = 11.5 Hz); 5.23 (6B) (d,d, $J_{6,5}$ = 3.5 Hz, $J_{6,5'}$ = 9 Hz), A : B = 1 : 1]; [6.46 (3A) (sept, J = 6.6 Hz); 6.53 (3B) (sept, J = 6.6 Hz); 6.8 (4) (breit m)]; [7.97 (5) (breit m); 8.4 (5') (breit m)] und 8.9 (2),(3'),(4') (m) ppm im gef. Verhältnis 4.9 : [1.1] : [1.9] : [2.1] : 14.1 ; ber. 5 : 1 : 2 : 2 : 14

^{11}B-NMR (32.1 Hz, Neohexan): δ = 31.8 ppm (Hwb = 250 Hz)

IR (Film): ν = 1300 - 1350 cm^{-1} (C-H), 6.95 + 750 cm^{-1} (Aromat), 1360 - 1390 und 1440 - 1460 cm^{-1} (CH_3)

$C_{15}H_{24}BNO$ (245.2) Ber. B 4.41 Gef. B 4.84

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 240 $\pm$12

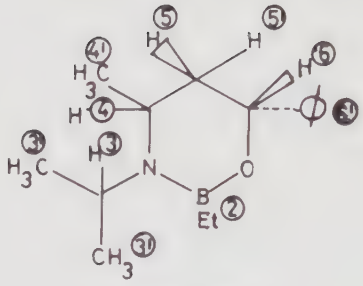


Fig. 42

8.7.2. Reduktive Cyclisierung von $\underline{\underline{7b}}$ mit Ethyldiboran (6) zu $\underline{\underline{10b}}$

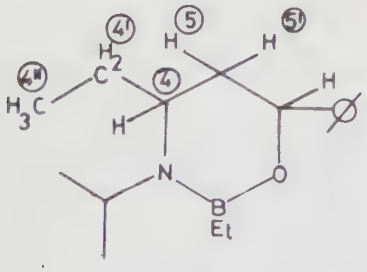
a) Unmittelbar nach der Darstellung von $\underline{\underline{7b}}_1/\underline{\underline{7b}}_2$ aus $\underline{\underline{6b}}_1/\underline{\underline{6b}}_2$. - Zu einem Gemisch aus 19.3 g (106 mmol) $\underline{\underline{6b}}$ im Verhältnis $\underline{\underline{6b}}_1$: (Z)-$\underline{\underline{6b}}_2$: (E)-$\underline{\underline{6b}}_2$ = 10 : 50 : 40 tropft man bei 5 - 10 °C 11.4 g (107.5 mmol) Benzaldehyd (Wärmeentwicklung). Das Gemisch färbt sich gelb und wird zähflüssig. 154 g (17.7 °/oo $H^{\ominus}$ = 270 mmol) Ethyldiboran(6) werden zugetropft und das Gemisch langsam erwärmt. Bei 70 °C ist eine Wärmeentwicklung (IT > BT, Reaktionsgefäß wird abgekühlt) und Entfärbung des Gemisches zu beobachten. Nach 3 h Rühren bei 70 °C wird bei 40 °C mit Ethylen gesättigt. Nach Abdestillieren des BEt_3 (Sdp. < 40 °C/0.5 Torr) und 0.2 g einer trüben Zwischenfraktion vom Sdp. 40 - 80 °C/0.5 Torr erhält man 23.0 g (82 %) reines $\underline{\underline{10b}}$ vom Sdp. 89 - 110 °C/10^{-1} Torr; 0.5 g weißer Rückstand.

GC/MS:

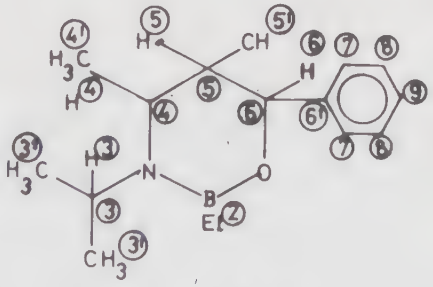
		Anteil %
$\underline{\underline{10b}}_2$	A (aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$)	11.0
	B (aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$)	45.3
	C (aus threo-$\underline{\underline{7b}}_2$)	6.1
	D (aus threo-$\underline{\underline{7b}}_2$)	25.4
$\underline{\underline{10b}}_1$	E (aus $\underline{\underline{7b}}_1$)	12.2

MS von $\underline{\underline{\underline{10b}}}_1$ (70 eV): m/e = 259 (M^+, B_1, rel. Int. 1); 244 (B_1, 11); 230 (B_1, 100); 174 (16); 104 (39); 70 (80).
MS von $\underline{\underline{\underline{10b}}}_2$ (70 eV): m/e = 259 (M^+, B_1, rel. Int. 17); 244 (B_1, 81); 188 (2); 118 (100); 70 (52)

^{1}H-NMR (100 MHz, Benzol, Teilspektrum); vgl. Fig. 43: τ = 2.8 (6'-9) (m); [4.87 (6A) (d, J = 3.2 Hz); 5.13 (6B) (d, J = 3.2 Hz); 5.53 (6D) (d, J = 10.8 Hz)]; [6.6 (3),(4B),(4C,D,E?) (m); 7.25 (4A),(4C,D,E?) (m)]; 8.1 (5),(5'E) (breit m); [8.9 (2),(3'),(3"),(4'),(4") (m); 9.37 (5'B) (d, J = 7.0 Hz)] ppm im gef. Verhältnis 5.1 : [1.2] : [2.1] : 1.1 : [15.4]; ber. 5 : 1 : 2 : 1 : 17



$\underline{\underline{\underline{10b}}}_1$



$\underline{\underline{\underline{10b}}}_2$

Fig. 43

b) Aus erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$, anschließende Trennung und NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden Diastereomeren. - Man erhitzt 5.1 g (17.8 mmol) erythro-$\underline{\underline{7b}}_2$ und 4.0 ml (17.7 °/oo $H^{\ominus}$ ≈ 36 mmol) Ethyldiboran(6) 5 h auf 72 °C und leitet anschließend 1 h bei 70 °C Ethylen durch die Lösung. Nach Abdestillieren von BEt_3 und einem Vorlauf vom Sdp. < 40 °C/10^{-1} Torr erhält man 4.4 g (96 %) farbloses, reines (GC) $\underline{\underline{\underline{10b}}}_2$ vom Sdp. 93 - 100 °C/10^{-1} Torr; kein Rückstand.

MS (70 eV): m/e = 259 (M^+, B_1, rel. Int. 17); 244 (B_1, 81); 188 (2); 118 (100); 70 (52)

GC: Reinheit 99.1 %, 2 Isomere im Verhältnis 20.7 : 79.3

^{11}B-NMR (32.1 Hz, Neohexan): δ = 31.8 ppm (Hwb 220 Hz)

IR (Film): υ = 1300 - 1350 cm^{-1} (C-H), 700 und 750 cm^{-1} (Aromat), 1370 und 1380 cm^{-1} [$CH(CH_3)_2$], 1440 - 1460 cm^{-1} (CH_3)

$C_{16}H_{26}BNO$ (259.2)

Ber.	C 74.34	H 10.11	B 4.19	B_C 2.78
Gef.	73.40	10.10	4.36	2.05 (Toluol) 5.67 (Xylol)

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 257 $\pm$ 13

Diese beiden Isomere A und B-10b$_2$ wurden bei 300 °C über ein Packard 427/1-Gerät mit 70 m langer Glassäule, OV 17 als stationäre Phase und H_2 als Trägergas, getrennt.

Isomer A

^{1}H-NMR (100 MHz, 10 % CCl_4, Teilspektrum); vgl. Fig.43 : τ = 2.8 (6'-9) (m); 4.87 (6) (d, J = 3 Hz); 6.46 (3) (sept, J = 6.6 Hz); 7.16 (4) (q,d, $J_{4,5}$ = 2 Hz, $J_{4,4'}$ = 6.3 Hz); 8.22 (5) (m); [8.73 (3'/3") (d, J = 6.6 Hz); 8.88 (3'/3") (d, J = 6.6 Hz); 8.9 (2),(4') (m)] ppm im gef. Verhältnis 5.0 : 0.8 : 0.8 : 0.8 : 0.8 : [14.8]; ber. 5 : 1 : 1 : 1 : 1 : 14

^{13}C-NMR (15.09 MHz, CCl_4); vgl. Fig. 43 : τ = 143.0 ($C^{6'}$); 127.7 (C^8); 126.1 (C^9); 125.3 (C^7); 69.6 (C^6); 50.4 (C^4); 47.4 (C^3); 40.5 (C^5); [25.1, 23.7, 22.7 ($C^{3'}$, $C^{3"}$, $C^{4'}$)] ; 12.0 ($C^{5'}$); 9.0 (C^2) ppm

Isomer B

^{1}H-NMR (100 MHz, 30 % CCl_4, Teilspektrum); vgl. Fig. 43: τ = 2.8 (6'-9) (m); 5.10 (6) (d, J = 3 Hz); [6.51 (3) (sept, J = 6.5 Hz); 6.60 (4) (q, J = 4.5 Hz)]; 7.99 (5) (m); [8.80 (3'/3") (d, J = 6.6 Hz); 8.82 (3'/3") (d, J = 6.6 Hz)]; 9.0 (2,4') (m); 9.34 (5') (d, J = 6.5 Hz) ppm im gef. Verhältnis 4.9 : 0.8 : [1.9] : 1.0 : [6.0] : 8.1 : 3.3; ber. 5 : 1 : 2 : 1 : 6 : 8 : 3

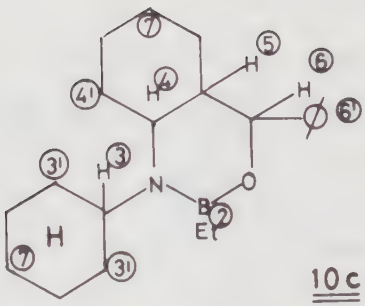
^{13}C-NMR (15.09 MHz, CCl_4); vgl. Fig. 43: τ = 142.5 ($C^{6'}$); 127.6 (C^8); 126.3 (C^9); 125.9 (C^7); 75.4 (C^6); 52.3 (C^4); 47.2 (C^3); 41.8 (C^5); { 25.0, 22.1, 19.8 ($C^{3'}$, $C^{3"}$, $C^{4'}$) }; 9.1 (C^2); 7.5 ($C^{5'}$) ppm

8.7.3 Reduktive Cyclisierung von 7c mit Ethyldiboran (6) zu 10c

a) Im kleinen Maßstab, aus erythro-7c. - Man erhitzt 1.884 g (5.33 mmol) erythro-7c und 2.146 g (11.08 °/oo $H^{\ominus}$ = 23.78 mmol) Ethyldiboran(6) 5 h auf 76 °C und leitet anschließend 1 h bei 70 °C bis zur Sättigung Ethylen in die Lösung. Nach Abdestillieren von BEt_3 und einem Vorlauf vom Sdp. < 110 °C/10^{-1} Torr erhält man 1.0 g (58 %) farbloses 10c vom Sdp. 110 - 130 °C/10^{-1} Torr und Schmp. 62 °C.

MS (70 eV): m/e = 325 (M^+, B_1, rel. Int. 93); 296 (B_1, 5); 282 (B_1, 100); 268 (B_1, 43); 248 (B_1, 31)

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4); vgl. Fig. 44: τ = 2.8 (6') (m); 5.15 (6) (d, J = 2.0 Hz); 6.47 (4) (m); 7.10 (3) (m); 7.86 (5) (m); [8.27 (3'),(4') (m); 8.7 (7) (m); 9.0 (2) (m)] ppm im gef. Verhältnis 4.5 : 0.7 : 0.7 : 1.1 : 1.2 : [23.8]; ber. 5 : 1 : 1 : 1 : 1 : 23



10c

Fig. 44

b) Unmittelbar nach der Darstellung von 7c aus 6c. - Zu einer Lösung von 26.6 g (108 mmol) 6c in 55 ml Heptan tropft man bei 0 °C 11.5 g (108 mmol Benzaldehyd. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, und die Lösung färbt sich gelb (keine Wärmeentwicklung). Nachdem das Gemisch 1 h bei 10 °C verrührt ist, werden bei 20 °C 13 ml (15 °/oo $H^{\ominus}$= 130 mmol) Ethyldiboran(6) zugetropft, 3 h bei 70 - 80 °C gerührt und anschließend Ethylen bis zur Sättigung durch die Lösung geleitet. Nach Abdestillieren eines Vorlaufs vom Sdp. < 110 °C/10^{-1} Torr erhält man 34.0 g (96 %) 10c vom Sdp. 110 - 125 °C/10^{-1} Torr und Schmp. 62 °C; kein Rückstand.

GC: Reinheit 97.1 %; 3 Isomere im Verhältnis A : C : D = 77.7 : 17.8 : 4.5

MS von A (70 eV): m/e = 325 (M^+, B_1, rel. Int. 62); 296 (B_1, 5); 282 (100); 268 (43); 248 (30); 188 (16); 91 (65)

MS von C und D (70 eV): m/e = 325 (M^+, B_1, rel. Int. 44); 296 (B_1, 5); 282 (100); 268 (22); 248 (12); 188 (5); 91 (38)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$); vgl. Fig.44 : τ = 2.8 ⑥' (m); [5.05 ⑥A (d, J = 2.5 Hz); 5.63 ⑥C/D (d, J = 9.5 Hz)]; 6.42 ④ (d, J = 3.5 Hz); 7.08 ③ (m); [7.83 ⑤ (m); 8.66 ③',④',⑦ (m); 9.0 ② (m) ppm im gef. Verhältnis 4.7 : [1.0] : 0.7 : 1.0 : [24.6]; ber. 5 : 1 : 1 : 1 : 24

^{11}B-NMR (32.1 MHz, CH_3CN): δ = 32.9 ppm (Hwb = 600 Hz)

$C_{21}H_{32}BNO$ (325.3) Ber. B 3.32 Gef. B 3.27

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 320 ±16

8.7.4 Addition von 6a an Aceton und unmittelbar anschließende reduktive Cyclisierung mit Ethyldiboran (6) zu 11a.

Zu einer Lösung von 18.4 g (110 mmol) 6a in 40 ml Heptan tropft man bei 20 °C 8.2 ml (110 mmol) Aceton. Nachdem das Gemisch 1.5 h bei 50 - 60 °C gerührt hat, werden zuerst 20 ml Heptan und danach langsam (Wärmeentwicklung) 19 ml (15 °/oo $H^{\ominus}$ = 300 mmol) Ethyldiboran(6) zugetropft. Nach 10 Min. Rühren bei 60 °C entfärbt sich das Gemisch. Nach 3stündigem Rühren bei 60 - 70 °C leitet man 1 h bei 60 °C Ethylen durch die Lösung. Durch Destillation gewinnt man nach einem Vorlauf vom Sdp. < 65 °C/10 Torr 8.2 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 65 - 95 °C/10 Torr und 1.7 g zähflüssigen Rückstand. Die Flüssigkeit enthält etwa 75 % (Ausbeute 30 %) 11a.

MS (70 eV): m/e = 197 (M^+, B_1, rel. Int. 5); 182 (B_1, 100); 126 (35); 70 (52)

^{1}H-NMR (100 MHz, 50 % CCl_4); vgl. Fig. 45: τ = [6.44 ③ (sept, J = 7 Hz); 6.8 ④ (m)]; 8.45 ⑤ (m); [8.8 ③', ④', ⑥' (m); 9.13 ② (m)] ppm im gef. Verhältnis [1.5]: 1.5 : [21.0] ber. 2 : 2 : 20

8.7.5 Addition von 6b an Aceton und reduktive Cyclisierung des entstandenen 8b mit Ethyldiboran (6) zu 11b

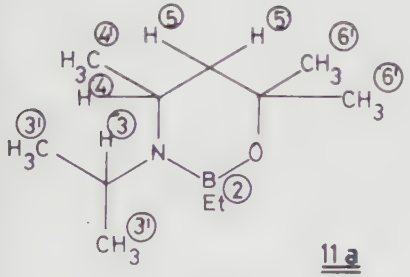
Eine Lösung von 22.9 g (126 mmol) 6b [6b$_1$: (Z)-6b$_2$: (E)-6b$_2$ = 10 : 50 : 40] und 3.6 g (62 mmol) Aceton in 150 ml Pentan läßt man 1 Tag bei 20 °C stehen und filtriert die entstandenen 2 g 8b ab. Die Mutterlauge läßt man noch 3 Tage mit 4.3 g (73 mmol) Aceton stehen und filtriert weitere 3.5 g 8b. Durch Destillation der Mutterlauge erhält man 10.6 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 66 - 80 °C, in dem etwa 8 g (44 mmol = 35 %) nicht umgesetzte 6b enthalten sind. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man 4.8 g (Ausb. 23 %, Umsatz 65 %) 8b vom Schmp. 82 °C. Man erhitzt 2.8 g (11.7 mmol) 8b und 5 ml (17.7 °/oo $H^{\ominus}$ = 45 mmol) Ethyldiboran(6) 3 h auf 70 °C und leitet anschließend 1 h bei 70 °C Ethylen bis zur Sättigung in die Lösung. Nach Abdestillieren von BEt_3 (Sdp. < 29 °C/10^{-1} Torr) erhält man 2.4 g (88 %, bezogen auf 8b) farbloses 11b vom Sdp. 29 - 33 °C/10^{-1} Torr; kein Rückstand.

GC/MS: 11b$_1$: cis-11b$_2$: trans-11b$_2$ = 2.9 : 83.9 : 4.8

MS von 11b$_1$ (70 eV): m/e = 211 (M^+, B_1, rel. Int. 0.5); 182 (B_1, 100); 126 (36); 84 (31); 70 (8)

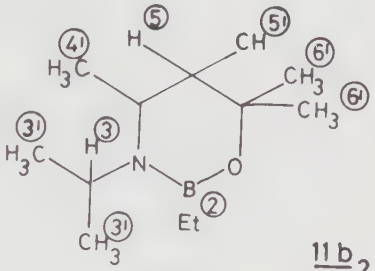
MS von 11b$_2$ (70 eV): m/e = 211 (M^+, B_1, rel. Int. 6); 196 (B_1, 100); 142 (94); 140 (25); 70 (100)

^{1}H-NMR (100 MHz, Benzol); vgl. Fig. 46: τ = 6.53 ③ (sept, J = 6.9 Hz); [7.15 ④ (d,q, $J_{4,4'}$ = 6.7 Hz, $J_{4,5}$ = 4.5 Hz)]; 8.31 ⑤ (m); [8.84 ⑥' (s), [8.97 ②,③' (m)]; 9.15 ⑤' (d, J = 7.1 Hz)] ppm im gef. Verhältnis 1.0 : 1.0 : 1.1 : [23.9]; ber. 1 : 1 : 1 : 23



11a

Fig.45



11b

Fig.46

$C_{12}H_{26}BNO$ (211.2) Ber. B 5.12 B_C 3.43

Gef. 5.28 2.78 (Toluol)

Gef. Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 200 ±10

8.7.6 Übersicht der Elementaranalysen und Molekulargewichte der 10 und 11

Die Bestimmungen von C und H wurden nach Liebig durchgeführt (Tabelle 36).

Die Borgehalte wurden flammenspektrophotometrisch bestimmt (Tabelle 36).

Die Bestimmung der $B_{C,N}$-Bindungen mit Trimethylamin-N-oxid ergab keine reproduzierbaren Werte. Die Werte lagen bei der Bestimmung in Toluol zu niedrig und in Xylol zu hoch (Tabelle 36).

Tabelle 36 C-, H- B-Analysen, Molekulargewichte

Verbindung		C	H	B	$B_{C,N}$	Mol.-Gew.
10a	ber.:					245
	gef.:					240 ±12
$10b_2$	ber.:	74.34	10.11	4.19	2.78	259
	gef.:	73.40	10.10	4.36	2.24, 1.85(Toluol) 5.78, 5.55(Xylol)	257 ±13
10c	ber.:			3.32		325
	gef.:			3.37		320 ±16
$11b_2$	ber.:			5.12	3.43	211
	gef.:			5.25	1.97, 2.78(Toluol)	200 ±10

9. Literaturverzeichnis

1. G. Wittig, H. Reiff, Angew. Chem. 80, 8 (1968)
2. a) G. Wittig, H. D. Frommeld, Chem. Ber. 97, 3541 (1964) b) G. Wittig, P. Suchanek, Tetrahedron 22, 347 (1966)
3. A. A. Pourzal, Dissertation Universität Bochum 1974
4. J. E. Dubois, M. Dobois, Tetrahedron Lett. 1967, 4215
5. E. Tormanoff, Bull. Soc. chim. Fr. 1190 (1962)
6. J. E. Dubois, J. F. Fort, Tetrahedron 28, 1653 (1972)
7. J. E. Dubois, P. Fellmann, E. C. Acad. Sc. Paris 274 1307 (1972)
8. H. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi, H. D. Olmstead, J. Am. Chem. Soc. 95, 3310 (1973)
9. W. Fenzl, R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1322
10. a) A. de Savignac, M. Bon, A. Lattes, Bull. Soc. Chim. Fr. 8, 3167 (1972); b) H. Ahlbrecht, S. Fischer, Tetrahedron 26 2837 (1970)
11. H. Quast, H. Heublein, Chem. Ber. 108, 2574 (1975)
12. E. D. Bergmann, E. Zimkin, S. Pinchas, Rec. Trav. Chim Pays Bas 71, 168 (1952)
13. D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, Tetrahedron Lett. 1965, 697
14 H. Ahlbrecht, S. Fischer, Tetrahedron 26, 2837 (1970)
15. W. Manchot, I. R. Furlong, Ber. 42, 3030 (1909)
16. H. Günther, Chem. in unserer Zeit 8, 84 (1974)
17. H. C. Brown, K. Murray, J. Am Chem. Soc. 81, 4108 (1959)
18 W. Fenzl, R. Köster, Angew. Chem. 83, 807 (1971)
19. R. Köster, K. L. Amen, H. Bellut, W. Fenzl, Angew. Chem. 83, 805 (1971)
20. H. C. Brown, Hydroboration, W. A. Benjamin New York 1962
21. M. Graßberger, Org. Borverbindungen, Verlag Chemie, S. 70 (1971)

22. K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson, Inorg. Chem Vol. 3, No. 5 (1964)

23. a) V.A . Dorokhov, B. M. Mikhailov, Izw. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1966, 364; b) V. A. Dorokhov, B. M. Mikhailov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Vol. 176 No. 6, 1300 (1969)

24. H. Ahlbrecht, D. Liesching, Synthesis 11, 746 (1976)

25. B. de Jeso, J. C. Pommier, J. Organomet. Chem 122, C1 - C5 (1976)

26. R. Thiollais, Bull. Soc. Chim. Fr. 14, 716 (1947)

27. W. Fenzl. H. Kosfeld, R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1370

28. H. Nöth, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966)

29. H. Bellut, MPI für Kohlenforschung, unveröffentlichte Versuche

30. C. Pascual, J. Meier, W. Simon, Helv. Chim. Acta 49, 164 1966)

31 W. F. Short, J. S. Watt, J. Chem. Soc. 1930, 2293

32. a) J. Thomas, C. R. Acad. Sci. Paris 281, 43 (1975) b) J. Thomas, J. Organomet. Chem. 101, 249 (1975)

33. a) T. Cuvigny, H. Normant, P. Hullot, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3976; b) T. Cuvigny, M. Larcheveque, H. Normant, Liebigs Ann. Chem. 1975, 719

34. R. Köster, W. Fenzl, Angew. Chem. 80, 756 (1968)

35. W. Fenzl, R. Köster, H.-J. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. 1975, 2201

36. a) T. Mukaiyama, K. Inomata, M. Muraki, J. Am. Chem. Soc. 95, 967 (1973); b) M. Muraki, K. Inomata, T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 3200 (1975)

37. V. S. Bogdanov, Z. Obshch. Khim. 42, 1547 (1972)

38. R. Köster, E. Rothgery, Liebigs Ann. Chem. 1974, 112

39 J. Bellamy, J. Chem. Soc. 1958, 2412

40. D. H. Williams, I. Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chem. 1966, McGraw Hill

41. a) J. J. Basselier, C. Gueremy, S. Julia, Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 2988; b) M. Stiles, R. R. Winkler, Y. L. Chang, G. Traynor, J. Am. Chem. Soc. 86, 3337 (1964)

42. J. V. Crivello, Kurosaki, G. F. D'Alelio, NASA-CH-67990 (Grant NsG 339), 1965

43. W. Fenzl, MPI für Kohlenforschung, unveröffentlichte Versuche

44. K. Pihlaja, P. Äyräs, Acta. Chem. Scand. 24, 531 (1970)

45. C. W. J. Brooks, I. Maclean, J. Chromatogr. Sci. 9, 18 (1971)

46. A. L. McCloskey, H. Goldsmith, R. R. Brotherton, H. Steinberg, G. W. Willcockson, 135th Meeting of the Am. Chem. Soc., Boston Mass, April 1959

47. R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, Synth. in Inorg.and Metalorg. Chem. 3, 359/367 (1973)

48. R. Köster, H. Bellut, W. Fenzl, Liebigs Ann. Chem. 1974, 54

49. R. Köster, G. Bruno, P. Binger, Liebigs Ann. Chem-644, 1 (1961)

50. A. R. Schneider, J. A. Kuck, I. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 60, 121 (1938)

51. R. Köster, Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967)

52. R. Köster und Mitarbeiter, MPI für Kohlenforschung, unveröffentlichte Versuche

53. D. Henneberg, U. Henrichs, G. Schomburg, J. of Chrom. 112, 343/352 (1975)

54. D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, J. L. Mitchell, S. A. Ballard, J. Org. Chem. 19, 1054 (1954)

55. R. Thiollais, Bull. Soc. Chim. Fr. 14, 708 (1947)

56. Shell Devel. Co., U. S. P. 2 418 173 (1943)

57. K. N. Campbell, A. H. Sommer, B. K. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 66, 82 (1944)

58. A. M. Paquin, Ber. 82, 316 (1949)

L e b e n s l a u f

Am 16. August 1940 wurde ich in Amsterdam/Niederlande als Sohn von Jacobus Levelt und seiner Ehefrau Johanna, geb. v. d. Heuvel, geboren.

Meine Schulausbildung erhielt ich in Amsterdam und Haarlem. Die Reifeprüfung legte ich im Juni 1960 in Haarlem ab.

Nach 2jährigem Wehrdienst war ich 2 Jahre für verschiedene Firmen tätig.

Ab 1964 studierte ich chemische Technologie an der Universität von Amsterdam. Nach Anfertigung meiner Diplomarbeit im Institut für chemische Technologie mit dem Thema "Toepassing van de momenten-theorie op gas-solid chromatografie" unter Leitung von Prof. Dr. Ir. Boelhouwer legte ich die Diplomprüfung im Januar 1971 ab. Anschließend war ich als Chemiker in der Metallindustrie und als Lehrer an einem Gymnasium tätig. Von September 1972 bis September 1974 arbeitete ich als Assistent an der Universität von Constantine (Algerien). Seit September 1974 bin ich am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

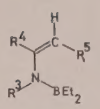
CH_3CHO 1a

$CH_3CH_2CH_2CHO$ 1b

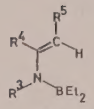
$(CH_3)_3CCHO$ 1c

C_6H_5CHO 1d

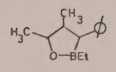
$HCOOEt$ 1e



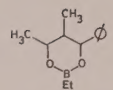
(Z)-6



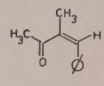
(E)-6



13a2



13b2



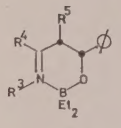
14

$(CH_3)_2C=O$ 2a

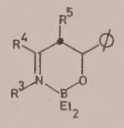
$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 2b

2c

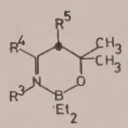
2d



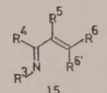
erythro-7



threo-7



8



15

a $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=CH_3$ $R^5=R^6=H$ $R^{6'}=C_6H_5$

b $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=R^5=CH_3$ $R^6=H$ $R^{6'}=C_6H_5$

c $R^3=CH(-CH_2-)_5$ $R^4,R^5=(-CH_2-)_4$ $R^6=H$ $R^{6'}=C_6H_5$

d $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=CH_3$ $R^5=R^6=H$ $R^{6'}=C(CH_3)_3$

e $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=R^5=CH_3$ $R^6=H$ $R^{6'}=C(CH_3)_3$

f $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=R^5=R^6=R^{6'}=CH_3$

g $R^3=CH(CH_2)_5$ $R^4=R^6=H$ $R^5=C_2H_5$ $R^{6'}=C_6H_5$

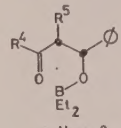
h $R^3=C_2H_5$ $R^4=R^5=R^6=H$ $R^{6'}=CH_3$

$CH_3CH_2NH_2$ 3a

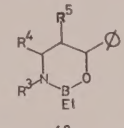
$(CH_3)_2CHNH_2$ 3b

3c

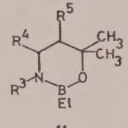
3d



erythro-9



10



11

$CH_3CH=NCH_2CH_3$ 4a

$CH_3CH_2CH_2CH=N-$ 4b

$CH_3CH_2CH_2CH=N-$ 4c

$C_6H_5CH=NCH(CH_3)_2$ 4d

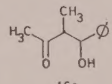
6 bis 11:

a $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=CH_3$ $R^5=H$

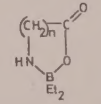
b1 $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=C_2H_5$ $R^5=H$

b2 $R^3=CH(CH_3)_2$ $R^4=R^5=CH_3$

c $R^3=CH(-CH_2-)_5$ $R^4,R^5=(-CH_2-)_4$



16a



18

16b

$C_2H_5-NHBEt_2$ 19a

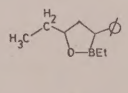
$(CH_3)_2CH-N(BEt_2)-CH_2\phi$ 19b

$CH_3-N(BEt_2)-\phi$ 19c

$H_3C-N(BEt_2)-CH_2\phi$ 19d

17

12



13a1